

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In Re Application of: Fumio MATSUI et al

Application No.: 09/928,833

Filing Date: August 14, 2001

For: OPTICAL RECORDING MEDIA

U.S. Patent and Trademark Office
Customer Service Window
Randolph Building, Mail Stop **AMENDMENT**
401 Dulany Street
Alexandria, VA 22314



Confirmation No.: 8102

Art Unit: 1756

Examiner: M. Angerbrandt

Washington, D.C.

Atty.'s Docket: MATSUI =5

Date: June 20, 2005

Sir:

Transmitted herewith is a [XX] SUPPLEMENTAL REPLY: SUBMISSION OF RULE 132 DECLARATION in the above-identified application.

[] Small entity status of this application under 37 CFR 1.9 and 1.27 has been established by a verified statement previously submitted

[] A verified statement to establish small entity status under 37 CFR 1.9 and 1.27 is enclosed.

[XX] No additional fee is required.

The fee has been calculated as shown below:

(Col. 1)		(Col. 2)		(Col. 3)	SMALL ENTITY		OR	OTHER THAN SMALL ENTITY	
	CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		HIGHEST NO. PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA EQUALS	RATE	ADDITIONAL FEE		RATE	ADDITIONAL FEE
TOTAL	* 11	MINUS	** 20	0	x 25	\$		x 50	\$
INDEP.	*	MINUS	*** 3	0	x 100	\$		x 200	\$
FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEP. CLAIM					+ 180	\$		+ 360	\$
					ADDITIONAL FEE TOTAL			TOTAL	

* If the entry in Col. 1 is less than the entry in Col. 2, write "0" in Col. 3.

** If the "Highest Number Previously Paid for" IN THIS SPACE is less than 20, write "20" in this space.

*** If the "Highest Number Previously Paid for" IN THIS SPACE is less than 3, write "3" in this space.

The "Highest Number Previously Paid For" (total or independent) is the highest number found from the equivalent box in Col. 1 of a prior amendment of the number of claims originally filed.

[XX] Conditional Petition for Extension of Time

If any extension of time for a response is required, applicant requests that this be considered a petition therefor.

[] It is hereby petitioned for an extension of time in accordance with 37 CFR 1.136(a). The appropriate fee required by 37 CFR 1.17 is calculated as shown below:

Small Entity

Response Filed Within

[] First - \$ 60.00

[] Second - \$ 225.00

[] Third - \$ 510.00

[] Fourth - \$ 795.00

Month After Time Period Set

Other Than Small Entity

Response Filed Within

[] First - \$ 120.00

[] Second - \$ 450.00

[XX] Third - \$ 1020.00

[] Fourth - \$1,590.00

Month After Time Period Set

[] Less fees (\$) already paid for month(s) extension of time on .

[] Please charge my Deposit Account No. 02-4035 in the amount of \$.

[] Credit Card Payment Form, PTO-2038, is attached, authorizing payment in the amount of \$.

[] A check in the amount of \$ is attached (check no.).

[XX] The Commissioner is hereby authorized and requested to charge any additional fees which may be required in connection with this application or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-4035. This authorization and request is not limited to payment of all fees associated with this communication, including any Extension of Time fee, not covered by check or specific authorization, but is also intended to include all fees for the presentation of extra claims under 37 CFR §1.16 and all patent processing fees under 37 CFR §1.17 throughout the prosecution of the case. This blanket authorization does not include patent issue fees under 37 CFR §1.18.

BROWDY AND NEIMARK

Attorneys for Applicant(s)

Facsimile: (202) 737-3528
Telephone: (202) 628-5197

By: 
Sheridan Neimark
Registration No. 20,520



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

ATTY.'S DOCKET: MATSUI =5

In re Application of:)	Art Unit: 1756
)	
Fumio MATSUI et al)	Examiner: M. Angebrandt
)	
Appln. No.: 09/928,833)	Washington, D.C.
)	
Date Filed: August 14, 2001)	Confirmation No. 8102
)	
For: OPTICAL RECORDING MEDIA)	June 20, 2005

**SUPPLMENTAL REPLY:
SUBMISSION OF RULE 132 DECLARATION**

Honorable Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicants filed a Reply in the above-identified application on June 14, 2005, upon which applicants primarily rely.

However, at that time undersigned neglected to submit the attached Declaration under 37 CFR 1.132 in support of applicants' arguments. Applicants at this time respectfully request the examiner to enter and consider the attached Declaration which does support the arguments of applicants' main Reply filed June 14, 2005. Attached to such Declaration is the curriculum vitae of the Declarant and a copy of a publication (in Japanese) referred to in such

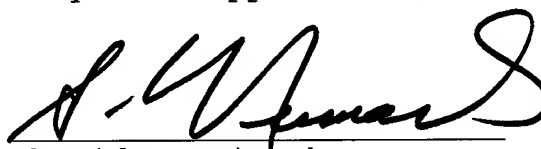
Declaration, along with a translation into English the relevant part of that publication.

Applicants believe that the attached Declaration supports patentability of the present invention, and applicants again respectfully request that this Declaration (even though not filed with the main Reply) be entered and be given consideration.

Respectfully submitted,

BROWDY AND NEIMARK, P.L.L.C.
Attorneys for Applicant(s)

By



Sheridan Neimark
Registration No. 20,520

SN:jaa
Telephone No.: (202) 628-5197
Facsimile No.: (202) 737-3528
G:\BN\S\SUMA\MATSUI5\pto\Supl Reply 20je05.doc

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



In re Application of)	Art Unit: 1756
MATSUI et al.)	Examiner: ANGEBRANNDT,
)	MARTIN J
Serial No.: 09/928,833)	Washington, D.C.
Filed: August 14, 2001)	June 8, 2005
For: OPTICAL RECORDING)	
MEDIA)	Docket No.: MATSUI=5

DECLARATION

Honorable Commissioner of Patent and Trademark Office
Washington, D.C. 20231
Sir:

The undersigned, Fumio MATSUI, one of the present co-inventors, here declares and states as follows:

1. I am a citizen of Japan, residing at 2-18-102, Sayamadai 2-chome, 1-ban, Sayama-shi, Saitama 350-1304, Japan.
2. I received the Degree of Bachelor in 1973, and the Degree of Master in 1977 from the Kyoto University.
3. From 1979 to 2002, over a period of 23 years, I conducted the research and development of materials and technologies in the field of optical recording media first at Pioneer Corporation, Tokyo, Japan, then at Hayashibara Biochemical Laboratories, Inc.
4. From 1999 to the present, I have conducted at Hayashibara Biochemical Laboratories, Inc. the research and development of organic dyes which may be used in the field of photo-electronics including optical recording media, solar cells, and holograms.
5. I have authored and co-authored about twenty scholarly papers and books in the field of optical recording media. An accurate copy of my Curriculum Vitae is annexed hereto as "Attachment A". As seen in my

Curriculum Vitae, I believe that I am sufficiently specialized to make this declaration.

6. I am one of the co-inventors in the United States Patent Application No. 09/928833 filed under the title of "OPTICAL RECORDING MEDIA".

7. The optical recording medium according to this invention is based on a recording strategy where in an optical medium using a violet or blue laser to effect recording and reading-out of data, the laser is absorbed by a thin membrane of organic dye in the optical recording medium at a shorter wavelength region against the absorption maximum of the organic dye. According to my knowledge and experience, optical recording media using such recording strategy are entirely novel.

8. It is well known in the art that there is provided a recording layer in write-once type optical recording medium such as CD-R and DVD-R. In such a recording medium, the recording layer is usually formed by layering an organic dye that shows an absorption maximum in the visible or near-infrared region. Several distinct types of organic dyes have been used with this purpose.

9. In conventional optical recording media, a red laser with an oscillation wavelength of 660 or 780 nm is used to effect recording and reading-out of data. Figure 1 shows the relationship between the absorbance of an organic dye in solution, transmittance of the organic dye in a thin membrane with reflecting layer, and reflectance from the thin membrane (See Reference 1).

10. As seen in Figure 1, the organic dye shows an absorption maximum around 680 nm. When a recording layer in CD-R is made with such an organic dye, the recording layer absorbs a red laser, oscillation wavelength of 780 nm, at a longer wavelength region against the absorption maximum of the organic dye. In this case, the irradiated laser is partially absorbed in the recording layer, while a substantial part of the irradiated laser is reflected by a reflecting layer provided adjacent to the recording layer and then allowed to come outside the optical recording medium to give a reflectance which would satisfy the requirement in the Compact Disk Digital Audio System Description known as "Red Book". If in such a case, an organic dye which shows an absorption maximum around 780 nm is used to form a recording layer, then a

substantial part of the irradiated laser is absorbed by the organic dye, thus one might not obtain a prescribed reflectance. This is the recording strategy in CD-R: Recording layer is formed with an organic dye that absorbs a laser at a longer wavelength region against the absorption maximum of the organic dye. The same recording strategy has been employed in DVD-R.

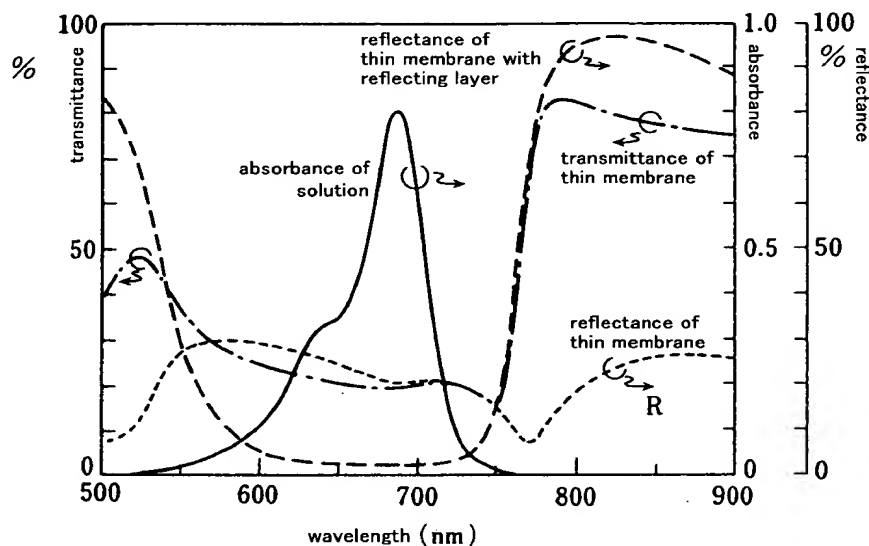


Figure 1

11. As well known, new type optical recording media with a much larger memory density such as Blu-ray Disc and HD-DVD will be launched very soon. In the development of such an optical recording medium, researchers have designed and screened a variety of organic dyes which may absorb a violet or blue laser at a longer wavelength region against the absorption maxima of the organic dyes. Researchers' trial however has been proved ineffective because of the nature of organic dyes.

12. If such a new type optical recording medium is designed in accordance with conventional recording strategy, organic dyes to be used to form a recording layer should show an absorption maximum in the ultraviolet or near-ultraviolet region (400 nm or shorter). Researchers however have found that usual organic dyes show an absorption maximum in the visible or near-infrared region, as well as that organic dyes exhibiting an absorption

maximum in the ultraviolet or near-ultraviolet region are very few. This is because researchers' trial has encountered an obstacle.

13. This invention was made to overcome this obstacle. As stated heretofore, the optical medium according to this invention employs a novel recording strategy where recording layer is formed with an organic dye that absorbs a violet or blue laser at a shorter wavelength region against the absorption maximum of the organic dye. I believe that the recording strategy would be very effective to find out a variety of organic dyes useful in new type optical recording media. As seen in Figure 1, organic dyes that have been used in optical recording media such as CD-R generally show an absorption spectrum where the absorbance in longer wavelength region sharply decreases, while that in shorter wavelength region declines gradually and this has deemed to hinder effective recording and reading out of data. According to my knowledge and experience, this is because no one has tried in optical recording media to use organic dyes that absorb a laser at a shorter wavelength region against the absorption maximum of the organic dye.

14. In the specification of the present patent application, there are disclosed a variety of organic dyes which would be useful in new type optical recording media such as Blu-ray Disc and HD-DVD, in addition to several embodiments for optical recording media to which a variety of data can be recorded and read out by using a violet or blue laser. Because of the facts as stated above, I believe that the optical recording medium according to this invention is novel and not obvious from the prior art.

15. I further declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Reference

1) HORIE Kazuyuki and TANIGUCHI Yoshio, *Handbook of The Functional Materials for Opto-electronics*, pp. 317-335, published by Asakura Shoten Co., Ltd. (1995).



Fumio MATSUI

Date : 8 th day of June, 2005

Curriculum Vitae

Personal: Address: 2-18-102, Sayamadai 2-chome, 1-ban
Sayama-shi, Saitama 350-1304, Japan
Born: April 14, 1949 (Age 56)

Education:
1969-1973 Faculty of Agriculture, Kyoto University
1973 Bachelor of Agriculture
1975-1977 Graduate School of Agriculture, Kyoto University
1977 Master of Agriculture

Employment:
1973-1974 Mitsubishi Paper Mills Co., Ltd., Hachinohe Mill
1974-1975 Trainee of Kyoto University
1977-1999 Pioneer Corporation
1977-1978
Acoustical Engineering Research Laboratory
1978-1987
Electronic Engineering Research Laboratory
1987-1994
Corporation Research&Development Laboratories
General Manager
1994-1996
Corporation Research&Development Laboratories
Director
1996-1999
Business System Company P-Project
Project Leader
1999- Hayashibara Biochemical Laboratories, Inc.,
Tokyo Co-operative Research Center,

Teaching Experience:

1991-1992	Foundation for Kanagawa Academy of School and Teaching Adjunct Teacher
1994, 1996	Graduate School of Engineering, Yokohama National University Adjunct Professor
1998	Shinshu University Cooperative Research Center Visiting Professor
2000-2001	Graduate School of Engineering, Yokohama National University Adjunct Professor

Societies:

Society of Polymer Science, Japan
Chemical Society of Japan
The Japanese Research Association for Organic Electronics
Materials

Publications:

1. Ogoshi, K., Matsui, F., Suzuki, T. and Yamamoto, T. (1985). An Optical Recording Disk Using an Organic Dye Medium, Topical Meeting on OPTICAL DATA STORAGE, A digest of technical paper WDD-2 (Washington D.C.)
2. Matsui, Fumio. (1985). Technology of the Optical-recording and materials, Chapter 11, CMC Publishing Co., Ltd., Tokyo, Japan.
3. Namiki, T. and Matsui, F. (1987). Technical Trend of Optical Recording Media, JAS Journal, Vol. 27, No. 9, pp. 22-29.
4. Matsui, Fumio (1988). Application of the Photo-functional Polymer, Chapter 2-2, CMC Publishing Co., Ltd., Tokyo, Japan.
5. Matsui, F.; Yanagisawa, S.; Miyadera, T.; Nanba, K.; Aoi, T. (1988). Optical recording disk using an organic dye medium in regard to provide interchangeability to the disks using different organic dyes, IEEE Transl J Magn Jpn., Vol. 3, No. 11, pp. 789-798.
6. Miyadera, Toshiyuki; Matsui, Fumio (1990). Study of multifunctional device using stimulation-responsive molecules, Chemistry Express, Vol. 5, No. 11, pp. 889-892.
7. Matsui, Fumio (1990). Optical recording systems [with infrared-absorbing dyes], Infrared Absorbing Dyes (Matsuoka, Masaru, ed.), Plenum, New York, N. Y., pp. 117-140.
8. Yoshizawa, Atsushi; Matsui, Fumio (1991). Recording characteristics of a rewritable bump-forming optical storage media, Zairyo Gijutsu, Vol. 9, No. 3, pp. 93-98.
9. Matsui, Fumio (1991). Materials for the Optical memory discs, Functional Polymer Science series Volume VI, Photo-functional materials 5-3, Kyoritu-Syuppan Co., Ltd., Tokyo, Japan.

10. Yanagisawa, Shuichi; Matsui, Fumio; Okazaki, Tsuneki (1992). A study of the near-infrared light fastness of cyanine dye thin film for optical memory media, Nippon Kagaku Kaishi, Vol. 10, 1141-1143.
11. Taniguchi, Hitoshi; Shinpo, Akira; Okazaki, Tsuneki; Matsui, Fumio; Irie, Masahiro (1992). Photodegradation mechanism of photochromic diarylethene derivatives, Nippon Kagaku Kaishi, Vol.10, pp. 1138-1140.
12. Tsuji Taishi; Iwasaki Shingo; Kawano Kumi; Tyuumann Takashi; Tanaka Satoru; Yanagisawa Shuichi; Matsui Fumio (1993). Development of high sensitivity optical recording media for video signal recording, Pioneer Technical Report, No. 7, pp. 53-58.
13. Taniguchi Hitoshi; Matsui Fumio (1993). Influence the Wavelength of Irradiation on Photoreaction of Diarylethene Derivatives, Pioneer Technical Report, No. 7, pp. 30-36.
14. Yoshizawa, Atsushi; Matsui, Fumio (1994). Photosensitive material for information recording. For optical recording medium, Shinsozai, Vol. 5, No. 6, pp. 38-42.
15. Okano, M.; Sato, M. and Matsui, F. (1994). Study of the recording mechanism of memory disc using organic dye, Zairyo Gijutsu, Vol. 12, pp. 13-19.
16. Matsui, Fumio; Taniguchi, Hitoshi; Yokoyama, Yasushi; Sugiyama, Kazuhiro; Kurita, Yukio (1994). Application of photochromic 5-dimethylaminoindolylfulgide to photon-mode erasable optical memory media with non-destructive readout ability based on wavelength dependence of bleaching quantum yield, Chemistry Letters, Vol. 10, pp. 1869-1872.
17. Taniguchi, Hitoshi; Matsui, Fumio (1995). A study of the method of measuring quantum yield using a new designed instrument, Zairyo Gijutsu, Vol. 13, No. 2, pp. 41-46.

18. HORIE Kazuyuki and TANIGUCHI Yoshio, *Handbook of The Functional Materials for Opto-electronics*, pp. 317-335, published by Asakura Shoten Co., Ltd. (1995).

HORIE Kazuyuki and TANIGUCHI Yoshio, *Handbook of The Functional Materials for Opto-electronics*, published by Asakura Shoten Co., Ltd. (1995).

光・電子機能有機材料 ハンドブック

編集代表

堀江一之 谷口彬雄

編集委員

入江正浩 田中一義

矢部明 吉村進 渡会脩

朝倉書店

第Ⅲ編 材 料

序章 光・電子機能有機材料の概観	[谷口彬雄]…315
第1章 光記録関連材料	…317
1.1 光ディスク材料	[松井文雄]…317
1.1.1 はじめに 317	1.1.4 主要構成部材 324
1.1.2 光ディスクの分類と機能 318	1.1.5 おわりに 335
1.1.3 光ディスクの構造 321	
1.2 フォトクロミック材料	[入江正浩]…336
1.2.1 はじめに 336	1.2.5 シクロファン系分子 342
1.2.2 スピロベンゾピラン系分子 336	1.2.6 その他の分子 343
1.2.3 フルギド系分子 338	1.2.7 液晶系 343
1.2.4 ジアリールエテン系分子 340	
1.3 フォトンエコー材料	[堀江一之・町田信二郎]…346
1.3.1 PHBおよびPHBメモリーの原理 346	1.3.6 電場領域への記録およびプログラムの記録 350
1.3.2 PHB材料のホール形成反応機構 346	1.3.7 単一分子の分光学的検出 351
1.3.3 高温PHB材料 347	1.3.8 フォトンエコーメモリーの原理 352
1.3.4 光ゲート型PHB材料 348	1.3.9 フォトンエコーメモリー材料の分類および研究の動向 353
1.3.5 波長多重デジタル記録実用化のために PHB材料に求められる条件 349	
第2章 表示関連材料	…358
2.1 表示用液晶化合物	[後藤泰行・田中雅美]…358
2.1.1 はじめに 358	2.1.5 熱書き込み用スメクチックA(S _A)液晶 367
2.1.2 液晶の種類 358	2.1.6 TN, STN用キラルネマチック液晶 369
2.1.3 液晶の電気光学効果と表示用液晶化合物 359	2.1.7 強誘電性液晶 370
2.1.4 TN, STNおよびECB用ネマチック液晶 360	2.1.8 反強誘電性液晶 381
2.2 発光材料	…386
2.2.1 レーザー色素 [前田三男] …386	[森吉彦] …393
2.2.2 エレクトロルミネッセンス材料	
第3章 光学材料	…407
3.1 線形光学材料	[小池康博]…407
3.1.1 屈折率とアッペ数 407	3.1.4 耐熱性 419
3.1.2 複屈折 411	3.1.5 屈折率分布型材料 420
3.1.3 透明材料 415	
3.2 二次非線形光学材料	[天野道之・栗原隆・都丸 暁]…423
3.2.1 研究の経緯と概要 423	3.2.4 デバイス化 432
3.2.2 二次有機非線形光学材料 424	3.2.5 まとめ 434
3.2.3 非線形光学定数測定法 430	
3.3 三次非線形光学材料	[松田宏雄]…436

第 1 章

光記録関連材料

1.1 光ディスク材料

1.1.1 はじめに

現代における情報処理の主役はコンピューターである。コンピューターの高速、高性能化が進み、大量のデータ(情報)を瞬時に検索して処理することが可能となった。これに伴い、コンピューターの周辺機器として機能する大容量の情報記憶媒体が必要となり、半導体メモリーと磁気記憶媒体が多用されるに至った。

ところで、情報記憶媒体と称される情報格納容器は多種多様に存在する。身近なものでは本が代表的な情報格納容器であり、コンパクトディスク(CD)、レーザーディスク(LD)、カセットテープ(CC)、フロッピーディスク(FD)なども同様である。また、ノートは内容を順次書き込むことができる情報格納容器と位置づけることができる。

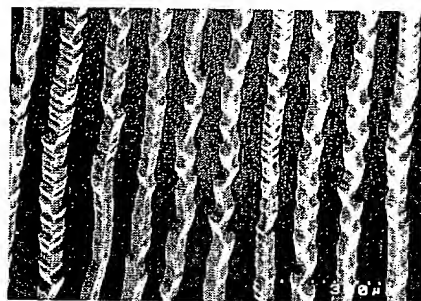
コンピューターで制御する情報記憶媒体は、

- (1) 情報の再生あるいは記録が高速で完了すること(アクセスが速いこと)
- (2) 大容量であること(記録密度の向上)
- (3) 高い信頼性を有すること
- (4) 長期保存が可能であること
- (5) 安価であること
- (6) 安定供給が可能なこと

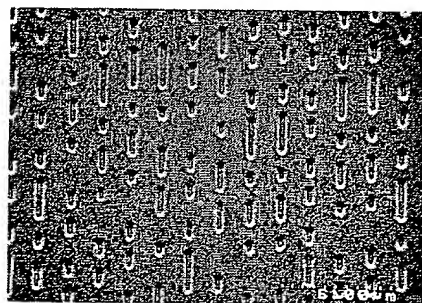
などの要件を具備する必要がある。(1)の要件に合致するものは半導体メモリーであるが、容量の点では不十分である。これに対して円盤状に媒体を加工することで(1)をある程度確保した大容量の記憶媒体が磁気ディスク(ハードディスク)である。

さて、大容量を達成するためには単位面積あたりの記憶容量を大きくし、かつ大面積化をすればよい。このためには書き込むあるいは読み出すための“筆の先”をきわめて細くすることが必要であり、光がその筆として使用される¹⁾。光を回折限界まで絞ることで(約 $1\sim 2\mu\text{m}$ 直径)記録される情報の最小単位をサブミクロンのオーダーとすることができるのであって、情報の記録面密度を飛躍的に向上させることができる。音声情報記録を例として、どの程度記録面密度が向上す

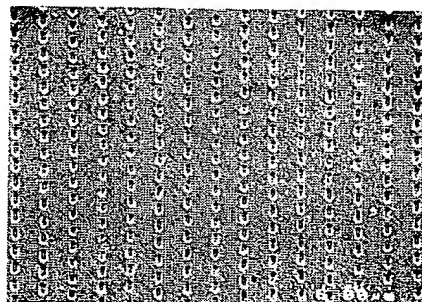
るのかを図III.1.1に示す。(a)はアナログレコード(30cm LPレコード)の溝であり、その針先は大略 $20\sim 30\mu\text{m}$ である。これに対して(b)はコンパクトディスクの情報面である。(b)は針として絞られた光を使用している。単純な計算ではアナログレコードが1分あたり 20cm^2 の面積が必要なのに対し、CDは 1.5cm^2 である。いかに情報の記録密度が上がっているか、換言すれば、針先の大きさによっていかに高密度化が可能かわかる。さらに(c)には、アナログの映像記録を実行したLDの記録面を示した。さらに小さい記録の最小



(a) アナログレコード(30cm LP)の記録面 SEM 像 拡大倍率 100



(b) コンパクトディスクの記録面 SEM 像 拡大倍率 5000



(c) レーザーディスクの記録面 SEM 像 拡大倍率 5000

図 III.1.1

単位であることがわかる。

光ディスクとは、円盤状の情報格納容器の一つであって、情報の読み出しあるいは書き込みに極度に絞られた光を使用する情報記憶媒体と定義できる。情報をいったん電気信号に変換したものをさらに光変調信号に置き換え記録し、再生にあつては連続光を情報が記録された面に照射し、書き込まれた情報部分で回折あるいは干渉あるいは吸収の差などによって光の強弱として取り出し、この光変調信号を再び電気信号に変え、判別可能な情報へと変換するものである。しかも大容量、可搬である点が特徴である。

本節は、有機系の記録膜材料について概述することが使命であるが、理解を深めるために、光ディスク全般についてもその概略を記述することとする。

1.1.2 光ディスクの分類と機能

光ディスクは、その機能から2種に分類される。供給する側がディスク上に情報をあらかじめ記録しておき使用者は再生のみ行い情報を復元するもの(再生専用型)、使用者が情報を自由に書き込みあるいは読み出すことができるもの(記録可能型)である。後者を光メモリーディスクと呼ぶ場合がある。

記録可能型は機能からさらに二つに分類される。追記型と消去可能型である。

追記型はいったん書き込んだ情報を消去することはできないが、記録領域に未記録部がある場合にはそこに追加して書き込むことができる。DRAW(Direct Read After Write media)とか WORM(Write Once Read Many media)と呼ばれる。現在実用化されてい

るもののうち5インチ直径のものは、記録容量が300~400メガバイト/面(5インチFDは1メガバイト/面)である。追記型の用途は情報保存(アーカイバルメモリー)である。

消去可能型は広範囲に普及している磁気記録媒体と同様、いったん書き込んだ情報を消去してそこに再度書き込むことが可能な記録媒体である。図III.1.2に光ディスクの種類とその実用化例を示した。

さて、光メモリーディスク用記録媒体として、さまざまな材料が提案されているが、視点を変えれば、記録の原理が多岐にわたるために多くの材料が提案されていることになる。図III.1.3に記録原理に従っての分類を示す。変調された光(光の強弱の列)が記録膜に照射され、強弱に対応した記録膜の変化が起こる。変化は微弱な連続光を照射することにより光の強弱に変換され(再生)、再び元の情報が構築される。したがって変化は大きいほうがよい。図III.1.4に記録の原理を模式的に示す。穴開け型は実用化されているものの代表格である。光の中の熱エネルギーを使って記録膜に穴を開けてマークする方法である。基板変形型は記録膜の変化が基板の変化を惹起することで記録が完了する方式である。ただし、基板の変形が信号の形成に必ずしも積極的に関与してはいないことを付記する。発泡型は記録膜の部分的分解あるいは昇華によって、膜中に不均一部分をつくり出して光の反射を減少させることで記録する。バブル形成型は昇華性の強い材料を昇華させ、その発生ガスを反射膜で閉じ込めることによりそこに膨らみをつくり記録する方法である。モスアイ(蛾の眼)型ははじめ記録膜表面を格子状にあらして

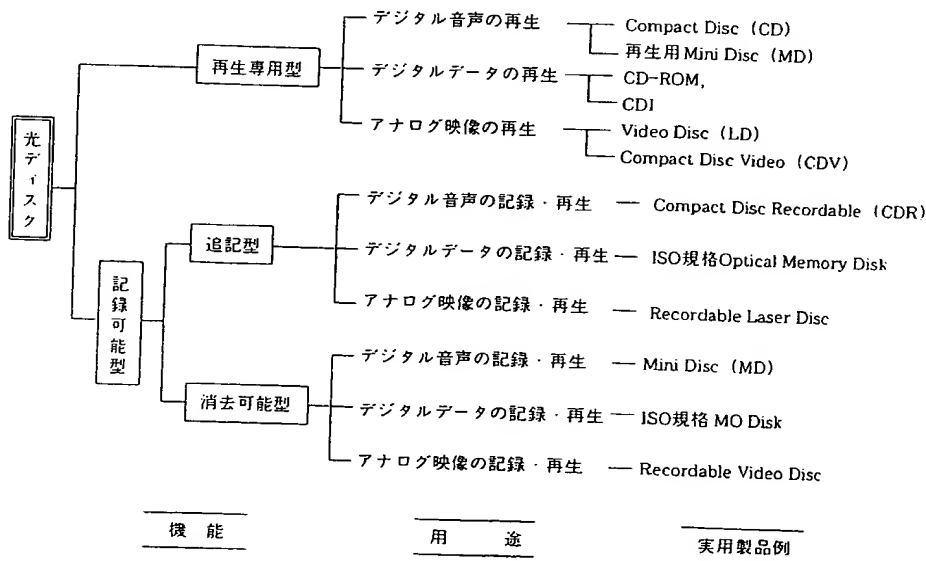


図 III.1.2 光ディスクの機能別分類

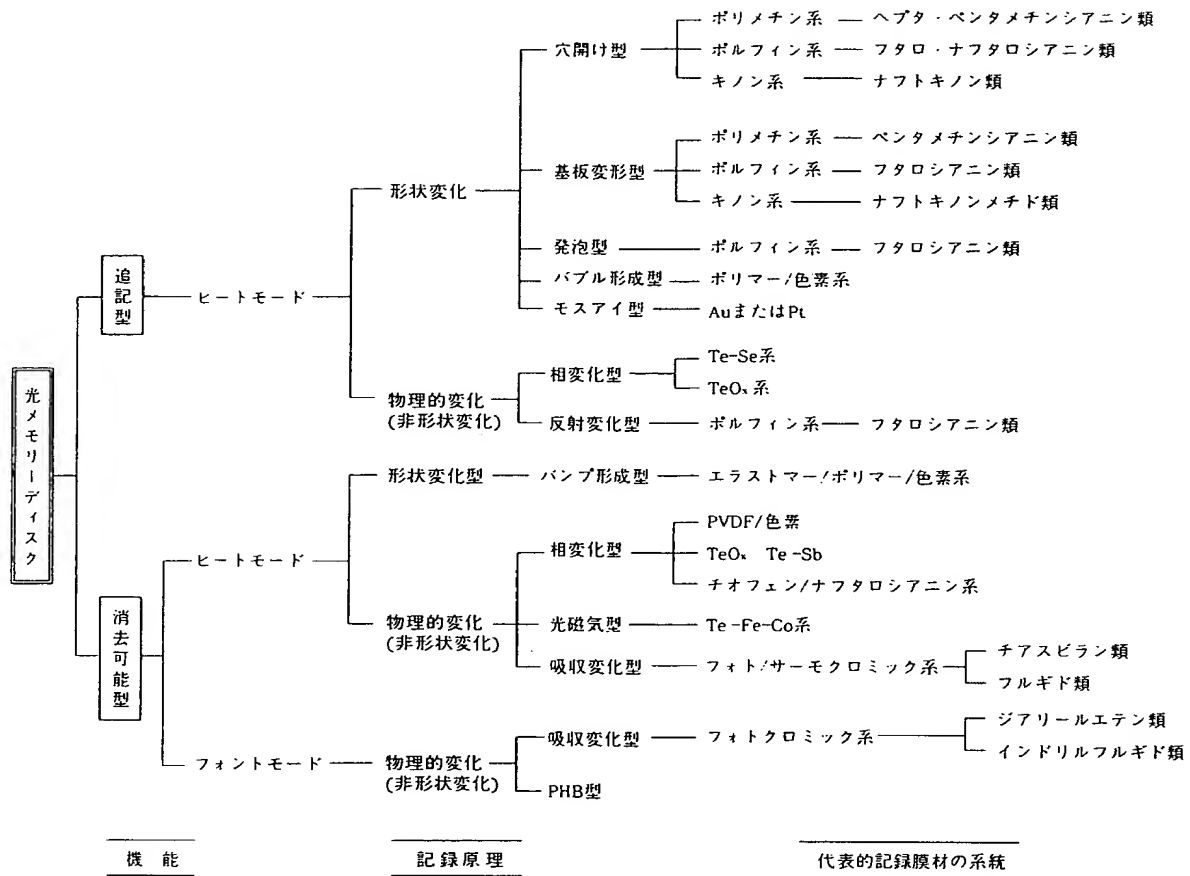


図 III.1.3 光ディスクの記録原理による分類

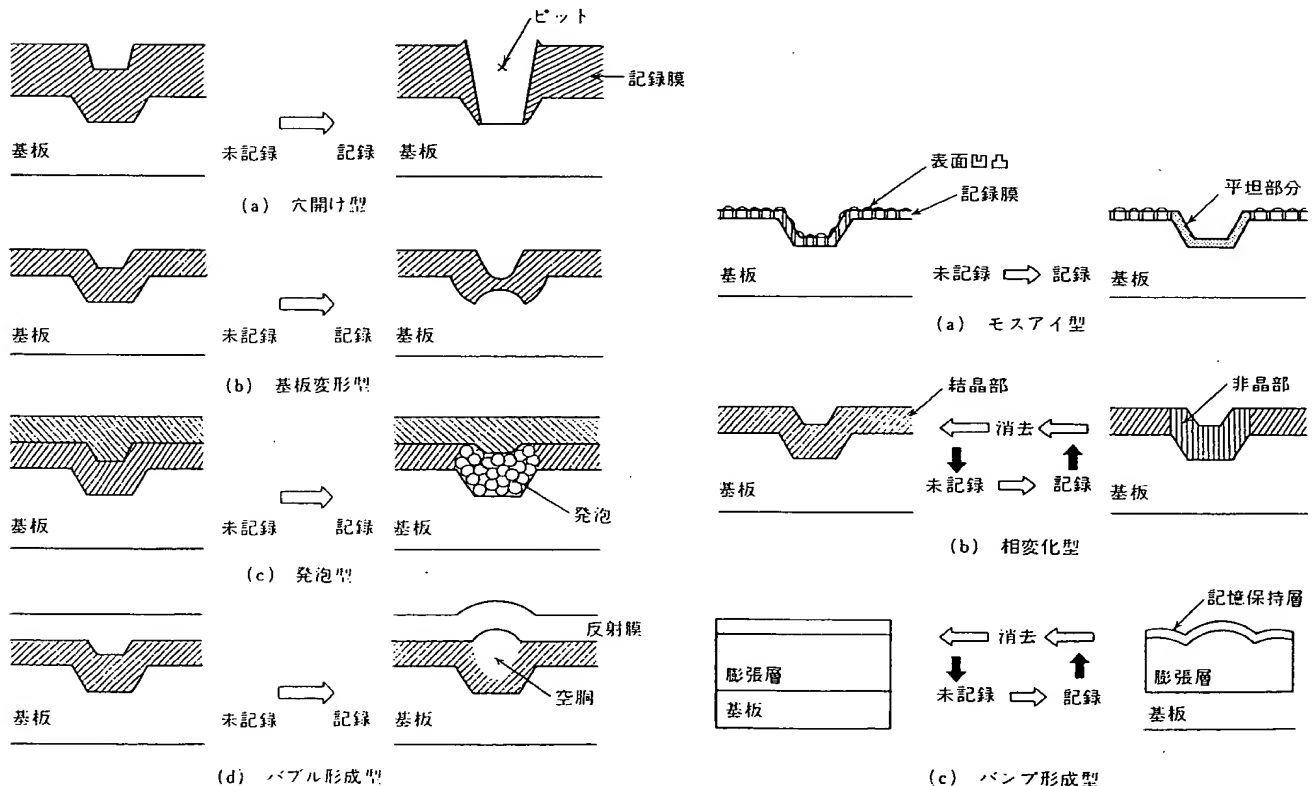


図 III.1.4 光メモリーディスクの記録原理模式図(1)

図 III.1.4 光メモリーディスクの記録原理模式図(2)

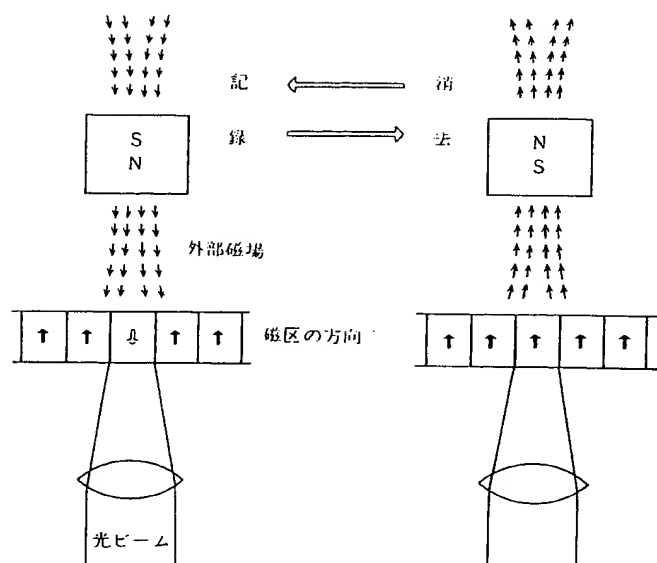


図 III.1.4 光メモリーディスクの記録原理模式図(3)

おき、これを光の熱エネルギーにより平坦化させることで反射率を大きくする記録方法である。

相変化型とは、記録膜の結晶状態を変えて光の反射を制御する方式である。可逆不可逆の両方が存在する。結晶・非晶状態まで明確でなくても、分子スタッキングを変化させることでも同様の効果が得られる場合がある。バンプ形成型は、バブル形成型とはほぼ同様であるが、いったん作成したものをもとに戻す工夫がしてある。光磁気型とは、材料のキュリー点を使用した記録方法である。外部磁界を使用して光照射した部分の

温度を上げることで磁区の方法を反転させて記録を完成させる。吸収変化型はフォトクロミック材料の項を参照されたい。

ところで、光メモリーディスクの機能は三つある。

- ① 情報を記録し、必要に応じて再生する。
- ② 情報を保存する。
- ③ システムあるいはディスクドライブの制御に必要な信号を出力する。

前二者は主として記録膜がその性能を左右するが、システム制御信号出力は記録膜の反射特性とともに記録膜を支持する基板表面に付された微細な構造が重要である。構造の詳細は後述するが、ここでは光メモリーディスクと記録再生を実行するハードウェア(ディスクドライブ)との接点である光ピックアップ(ディスクドライブの中の部分で、たとえばアナログレコードプレーヤーの針の部分に相当)について概述する。

図III.1.5に WORM 型のピックアップを示した。半導体レーザーから射出された光(記録時は強い光が変調された状態で、再生時は弱い光が連続的に射出)は種々の光学部品により成形され顕微鏡の対物レンズに相当するレンズ(これは通常ボイスコイルを有しており、光ディスクのうねりなどに追従して記録面に焦点を結ぶように制御される。アクチュエーターと称される場合がある)からディスク面に射出され、基板を通過して記録膜上に焦点を結ぶ。このとき直径はおおよそ $1.5\mu\text{m}$ である。基板表面で反射された光はさまざまな

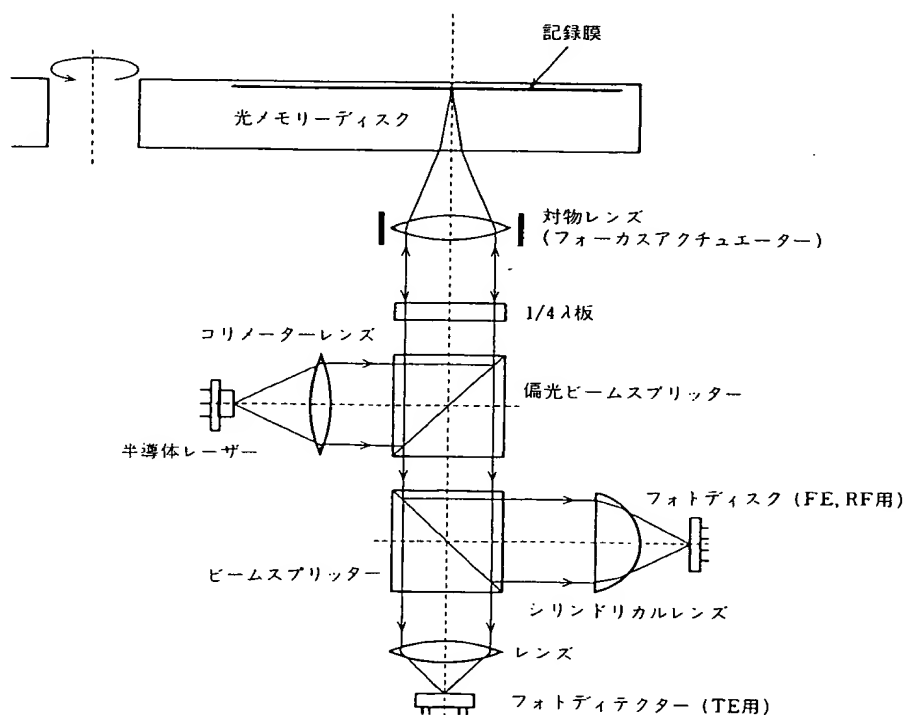


図 III.1.5 光ピックアップの概略構造と光メモリーディスクの関係(WORM 用ピックアップを例として)

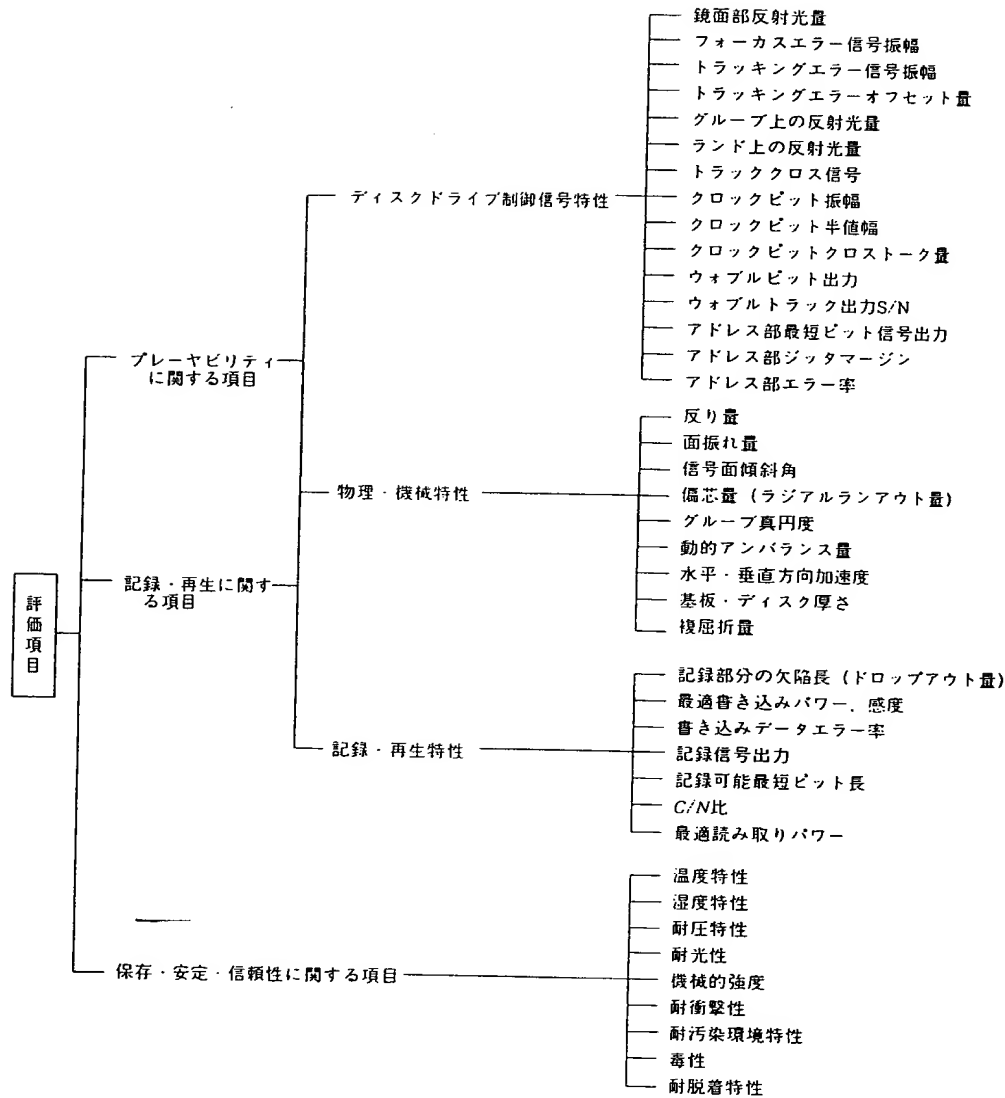


図 III.1.6 光メモリーディスクの評価項目一例(フォーマットによっては不要の項目もある)

情報をもつようになり(いずれも光の強弱として)再び光路を逆にたどりビームスプリッターからフォトディテクターに入り電気信号に変換される。光メモリーディスクが十分に機能するためには先述の三つの機能をバランスよく果たさなければならず、ただ記録膜のみの重要ではない。

筆者の経験から光メモリーディスクの性能を評価する項目を整理すると図III.1.6のようになる。各評価項目は光メモリーディスクの構成部材の性能によって決定されるものと、ディスクドライブ、特に光ピックアップとの適合性によって決定されるものがあるため、ディスク単体で開発を進めるべきではない。

1.1.3 光ディスクの構造

光メモリーディスクの代表的構造を図III.1.7に示す。どの構造をとるかは主として記録材料の記録時の

挙動により決定される。穴開け記録型の場合はエアサンドイッチ構造が望ましい。また単板、密着張り合わせの場合はディスクの反りなどの変形が記録膜に影響する場合があるので注意を要する。製造コストの面から、あるいはハードウェアとの関係からもディスク構造は慎重に決定すべきである。

図III.1.8にはディスク表面に存在する微細な構造の一例を示した。通常はグループと呼ばれる案内溝があり、これにそって光ピックアップから出射された光はトレースをする。また要所要所には番地なども付されており、さらに回転を制御するためにクロックあるいはグループを左右に振ったウォブルがある場合もある。どのような要素を配置するかはフォーマットにより異なるが、記録再生を効率よく実行するためにこれらのものが配置される。いずれもサブミクロンの精度でつくられている。記録膜上に焦点が当たっているのか、

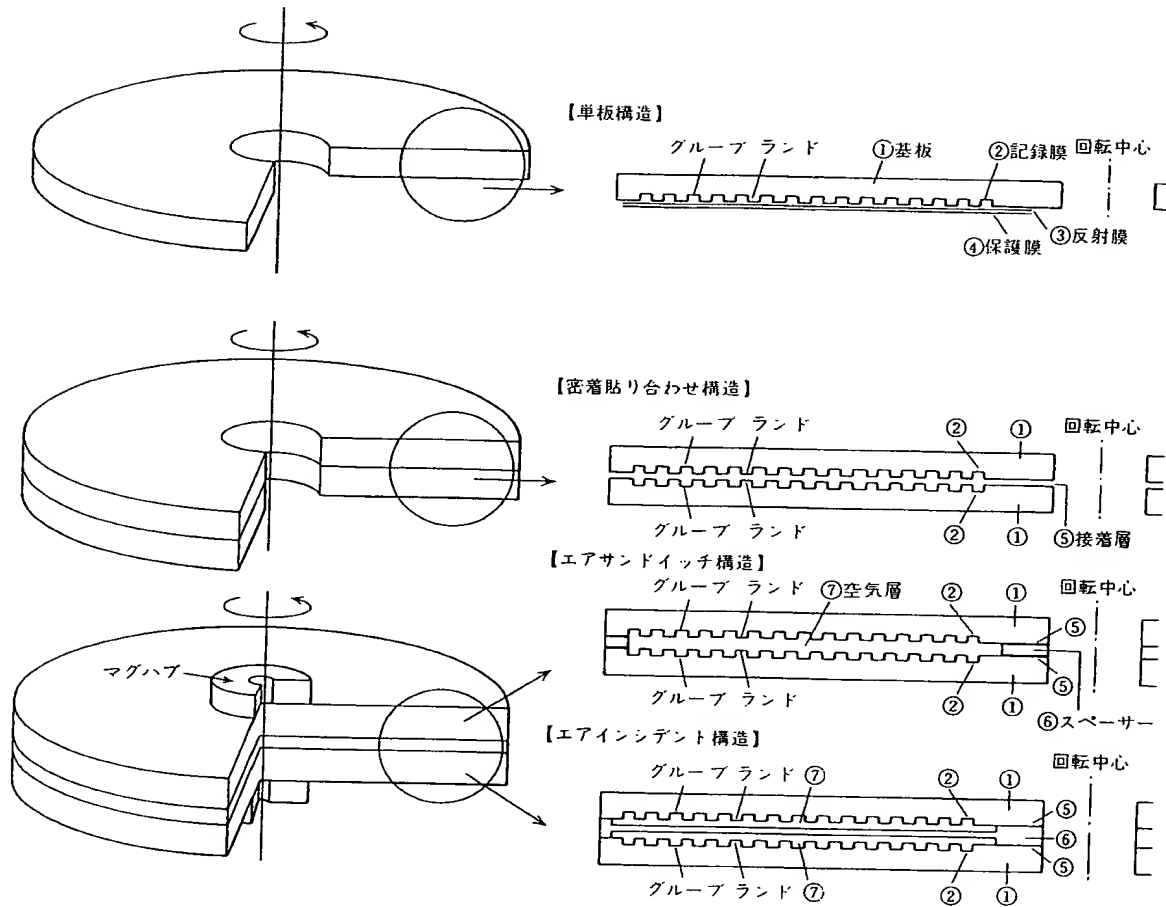


図 III.1.7 光メモリーディスクのディスク構造

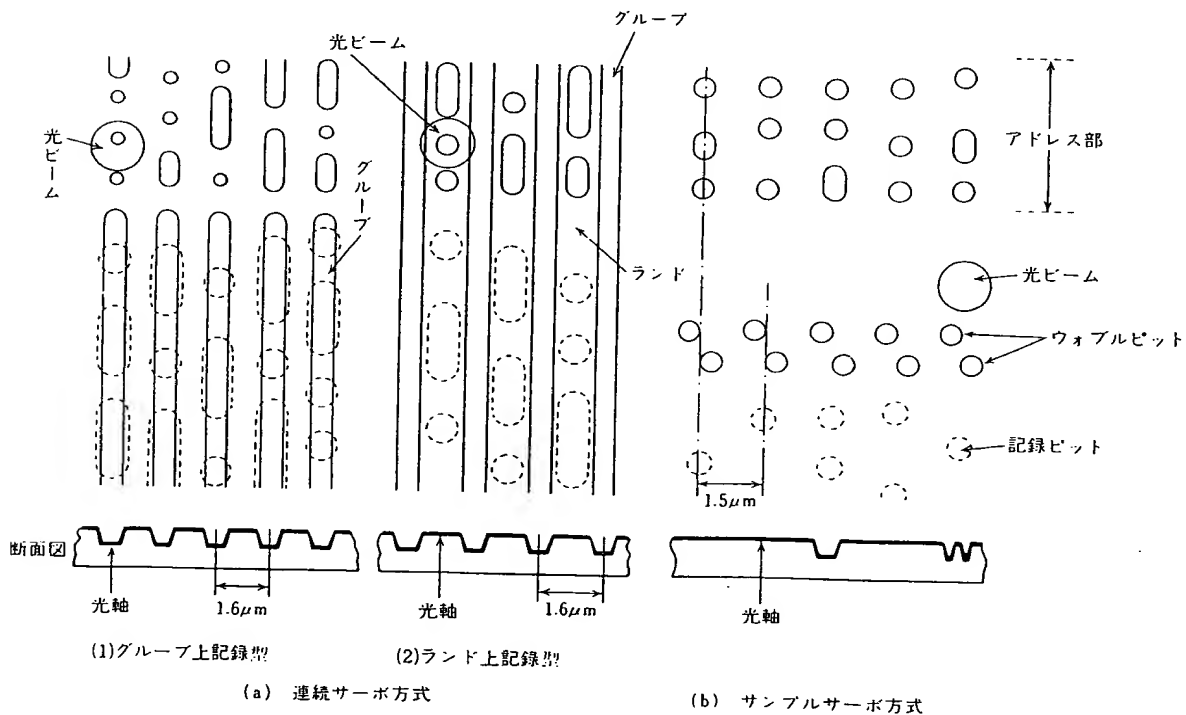
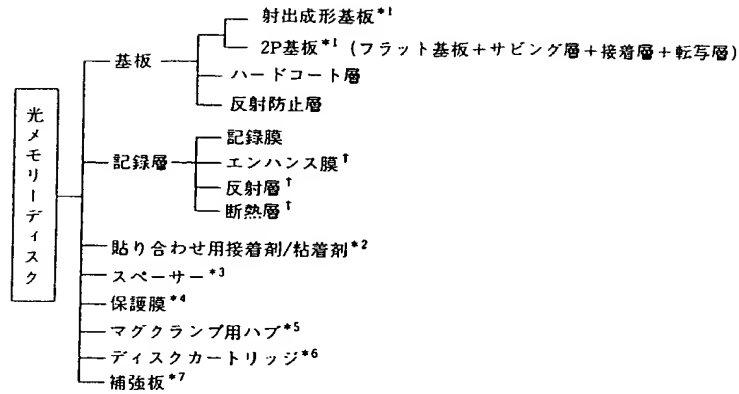


図 III.1.8 光メモリーディスク表面の微細パターン概略(松井文雄:新・光機能性高分子の応用, p. 150(1988), CMC)



†：必ず必要というものではない。

*1：どちらか一方を使用する。

*2：両面盤の場合必要である。

*3：エアサンドイッチ構造（補強構造，エアインシデント構造含む）のディスクの場合必要。

*4：単板構造の場合記録層保護のため必要となる。

*5：クランプ方式によっては必要ない。

*6：外部光遮断，取扱いの容易さ，ほこり・さび対策の目的で付属させる場合がある。

*7：エアインシデント構造の場合，中板として使用する。

図 III.1.9 光メモリーディスク構成部材

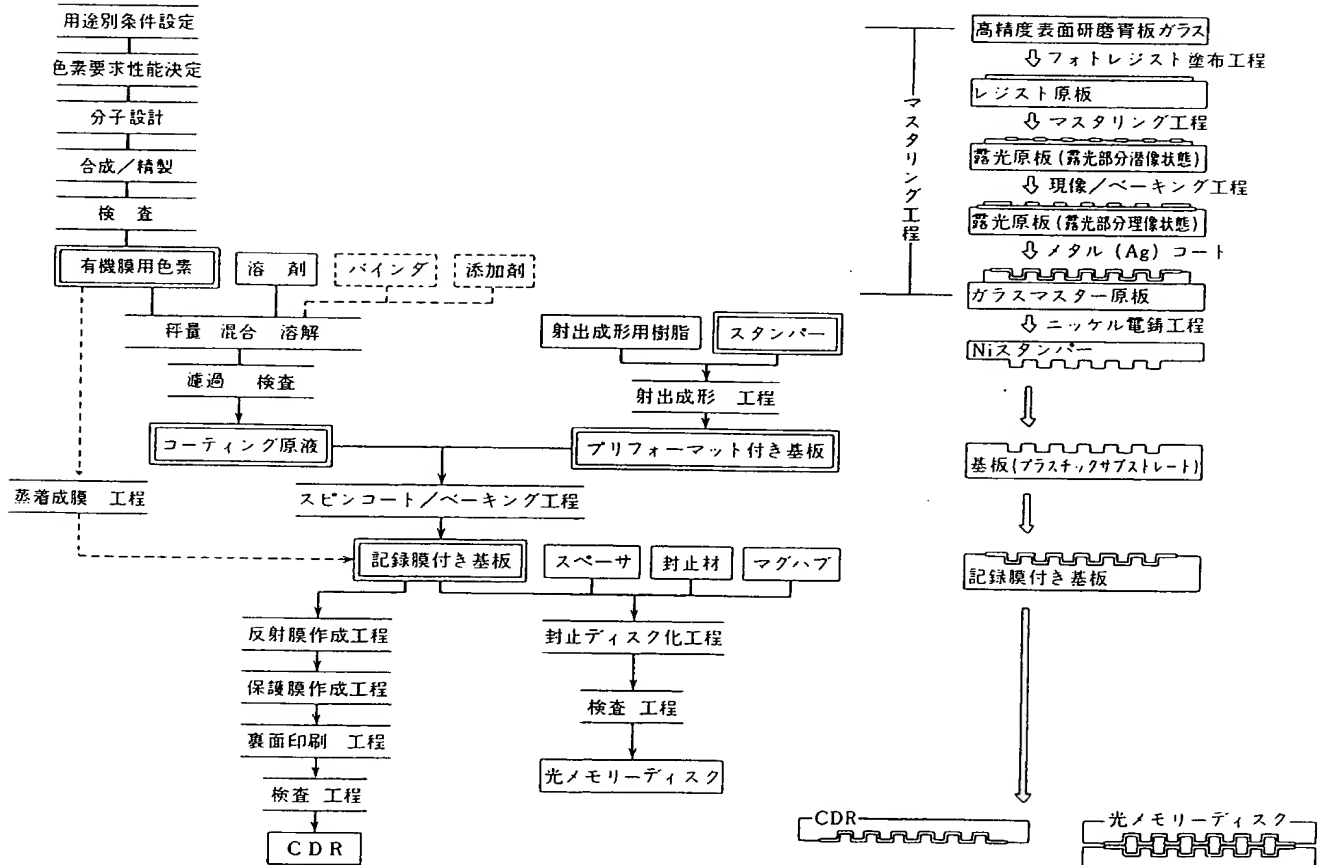


図 III.1.10 光メモリーディスク作製工程の概略

ピックアップはどちらの方向に移動しているのか、トレース精度は良好かなどの制御に必要な種々の信号を反射光の大小で示すためのものである。

こうした基板上に記録膜を配置し、さらに取り扱い上容易なようにさまざまな部材が使用される。図III.1.9に光ディスク構成部材を示す。すべての部材は必要というわけではないが、何れの使用部材も信頼性確保の観点からあるいは記録再生を良好に実行する観点からは重要である。

こうした部材をどのように組み上げるのかについて、図III.1.10に光メモリーディスク作製工程図を示した。

1.1.4 主要構成部材

a. 基板材料

記録薄膜を支持し、さまざまな信号を確実に出力す

るための微細構造を有し、かつ外乱から記録膜部分を保護する目的をもつ基板は光ディスク構成部材中でもきわめて重要である。基板材料に要求される条件は以下の通りである。

- (1) 使用光の波長に対して透明であること(透過率は垂直入射で90%以上あることが望ましい)
- (2) 複屈折をもたないか少ないこと(許容値はピックアップの性能に左右される。ダブルパスで40nm以下が望ましくかつ周内変動は極力小さい必要がある。さらに急激な変動も好ましくない)
- (3) 機械的強度が十分であること
- (4) 外乱(温度、湿度)による反り・寸法変化など、機械的特性変化が少ないこと
- (5) 光などの外乱により化学的変質を伴わないこと

表 III.1.1 光ディスク用基板材料特性比較一覧表

項 目	測定方法など	単 位	基板材料の種類			
			エポキシ ^{*1}	ポリカーボネート ^{*2}	ポリメチルメタクリレート ^{*3}	アモルファスポリオレフィン ^{*4}
光透過率	ASTM D-1003	% at 830 nm	92	90	92	90
屈折率	ASTM D-542		1.51	1.58	1.49	1.53
アッペ数			—	30	58	54
複屈折量	エリブソメータ (ダブルパス)	nm at 630 nm	<5	<60	<20	<25
屈折率温度係数		°C ⁻¹	—	-1.4×10^{-4}	-1.2×10^{-4}	-1.6×10^{-4}
光弾性係数	エリブソメータ (630 nm)	cm ² /dyne	—	72×10^{-13}	3×10^{-13}	7×10^{-13}
比 重	ASTM D-792		1.19	1.20	1.19	1.01
吸水率	ASTM D-570	% in 24hr	0.30	0.25	0.54	<0.01
透湿度	JIS Z-0208	g/m ² ・24hr	2.5	3.6	2.8	0.1
T _g	DSC	°C	125	145	100	145
熱変形温度	ASTM D-648	°C	135	125	93	120
線膨張係数		deg ⁻¹	7×10^{-5}	7×10^{-5}	8×10^{-5}	7×10^{-5}
曲げ弾性率	ASTM D-790	kg/cm ²	—	2.4×10^4	3.0×10^4	2.4×10^4
曲げ強度	ASTM D-790	kg/cm ²	—	9.3×10^2	11.5×10^2	10.0×10^2
引張弾性率	ASTM D-638	kg/cm ²	—	2.4×10^4	3.1×10^4	2.4×10^4
引張強度	ASTM D-638	kg/cm ²	—	6.4×10^2	7.3×10^2	6.4×10^2
鉛筆硬度	JIS K-5401		—	B	2H	H
ロックウェル硬度	ASTM D-785	M-scale	90	75	90	—
アイゾット衝撃強度	ASTM D-256	kg・cm/cm	1.6	1.5	1.6	—
耐溶剤性	メタノール		不変化	不変化	膨 潤	不変化
	IPA		不変化	不変化	膨 潤	不変化
	エチセロ		不変化	不変化	溶 解	不変化
	アセトン		不変化	溶 解	溶 解	不変化
	MEK		不変化	溶 解	溶 解	不変化
	トルエン		不変化	溶 解	溶 解	溶 解

(注) 本表は、以下の出典からの値と。

- * 1: 住友ベークライト製キャスト製法板
- * 2: 帝人化成製 AD 5503 を用いた射出成形板
- * 3: 三菱レイヨン製 F-1000 を用いた射出成形板
- * 4: 日本ゼオン製 ZEONEX 280 を用いた射出成形板

を例とした筆者の測定値を一覧としたものである。

成形方法、重合方法などによりこれらの詳細の値は変わることが予想される。したがって本表の値はおおよそのオーダーを知る程度として利用されたい。

(出典) S. Ohsawa, et. al.: Technical Digest of Topical Meeting on Optical Data Storage (Washington D.C. 1985) ThCC4-1.

小原禎二ら: プラスチック, 41(10)(1990), 81.

- (6) 微細構造転写時の製造コストが安いこと
- (7) 微細構造の転写が確実であること
- (8) 基板中にサブミクロン径以上の異物などなきこと
- (9) 耐溶剤性を有すること(記録膜作製時に有効)
- (10) 構成成分が記録膜に影響しないこと

コスト面からは射出成形可能な材料が有利である。再生専用の分野では、CDはポリカーボネート(PC)を、LDはポリメチルメタクリレート(PMMA)あるいはPCを使用している。

光メモリーディスク用の基板材料²⁾に関しては、実用化初期の段階ではガラスあるいは3次元架橋されたPMMAの表面にアクリレート系の紫外線硬化樹脂を用いて微細構造を転写して使用していた(Photo Polymer molded substrate: 2P基板)。現在でも一部の製品はこの方法を使っている。その後、エポキシ樹脂がPMMAのかわりに検討されたこともあったが、現在では、射出成形のポリカーボネート樹脂基板が多用されている。ただしPC基板は成形時の残留ひずみに伴う複屈折という光学的欠点を有し、これの低減に関して、材料、成形条件両面から検討しなければならない。近年アモルファスポリオレフィン³⁾がPCの上述の欠点を克服したということによって応用され始めている。なお、代表的な基板材料の物性を表III.1.1に示す。参考にされたい。

基板表面には先述の通り種々の制御をするための細かなパターンが配置されている。転写する微細パターンの設計(深さ、幅、断面形状、など)の良否がディスクの性能を左右するといつて過言ではなく、最悪の場合は使用不可能ということもありうるので、注意を要する。ハードウェア、特にピックアップの特性と記録膜の反射特性を考慮する必要がある、さらに材料の持つ転写特性を考慮する必要がある。

もう少しマクロな視点からは、基板の厚み精度にも留意せねばならない。図III.1.11には基板厚みを変化させた光メモリーディスクに記録を実行し記録信号の再生信号振幅を測定した結果を示す。記録再生光学系は基板厚さ1.2mm、屈折率1.5に合致するよう設計されたものである。1.15から1.25mm間での範囲では厚さの影響が顕著でないが、その範囲を越えると記録が不十分になることを示している。厚みの変化に応じて記録光が十分絞られず、エネルギー密度が低下したものと推定される。

複屈折の影響はエネルギー密度の低下(したがって不十分な記録しかできない)と同時に記録あるいは再生光の光源への再突入による異常発振(SCOOP現象)

を引き起こすので注意を要する。図III.1.12には、複屈折が反射光強度に及ぼす影響の一例を示した。複屈折20nmで約20%程度の反射光強度の低下が認められ

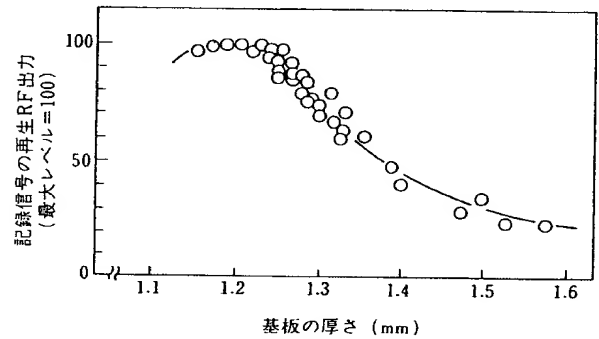


図 III.1.11 基板厚みの記録再生特性に及ぼす影響
(松井文雄: 新光機能性高分子の応用, p. 138(1988), CMC)

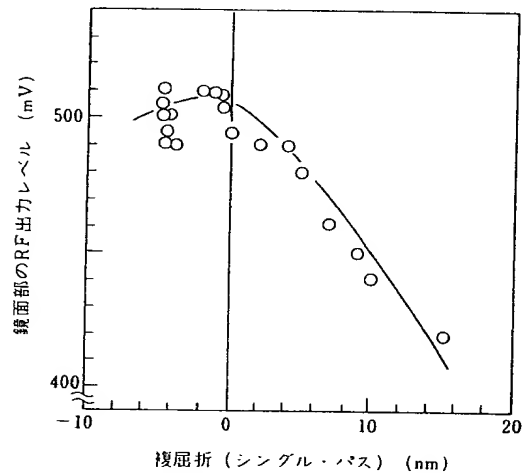


図 III.1.12 基板複屈折の反射光強度に及ぼす影響

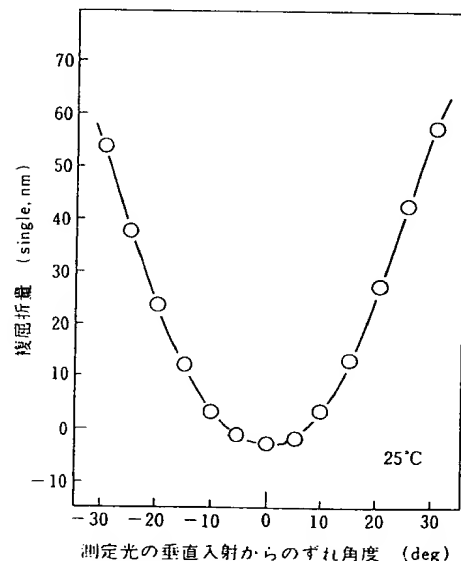


図 III.1.13

る。

図III.1.13には垂直入射からのずれ角度によって複屈折がどのくらい増加するかの測定例を示す。基板が反ることによって複屈折は見かけ上変化することを示している。ピックアップのレンズから投射される光に関しても、ビームの周辺部は基板に対してある角度で入射することになり、図III.1.13の特性は基板の反りを考慮することはもちろんであるが、どの開口数のレンズを使用するかによっても問題となるので慎重に検討しなければならない。

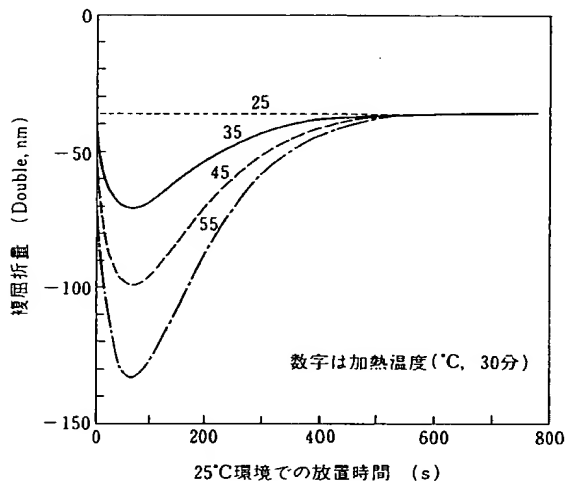


図 III.1.14

図III.1.14には、PC基板をある温度に加熱して再び一定値に戻したときの熱歪に起因する複屈折の変化を示した。PC基板を使用した光メモリーディスクについて急激な温度変化を与えた場合は、一定時間経過後に使用を開始することの重要性を示唆し、興味深い。

b. 記録膜材料

有機物を光記録材料に応用する試みの根底には、記録に使用する波長光を効率よく吸収させて記録膜を比較的低エネルギーの光照射で変化させようという発想がある。色素あるいは顔料・染料といわれる一群の物質は、分子内の共役系の存在により特定の波長域の光を選択的に吸収する。したがってさまざまな色を発現するわけであるが、この吸収と光記録用光源の波長を合致させ得るならば、照射光は効率よく記録膜に吸収される。さらにさまざまな発振波長に対応する物質が選択できることになる。どのような物質が存在あるいは提案されているかは後述するが、記録膜材料に要求される条件を著者の経験から列挙すると以下のようになる。

[必要条件]

- ① 300~3 000 Å程度の薄膜化が可能であること

- ② 薄膜は粒子性を示さないこと

- ③ 使用波長域の光に対して20%以上の反射率を有していること

- ④ 使用波長域の光を十分に吸収すること

- ⑤ 確実にかつ明確に形態変化、光学変化などを起こすこと

- ⑥ 変化に伴う副反応あるいは反応残渣がないこと

- ⑦ 温度変化湿度変化などの耐環境特性に優れること

- ⑧ 毒性のないこと

[十分条件]

- ① 薄膜化に際してはスピンコート可能であること

→本成膜法は製造コスト上有利である

→基板を侵さない溶媒に可溶であること

→単独でピンホールのない良好な成膜性を有すること

- ② 吸収特性は波長に対してブロードなこと

→半導体レーザーは規格中心波長に対して固体差として±10 nm程度は振れる

→発振時の温度上昇に伴い同一固体でも5 nm程度長波長側にシフトする

- ③ 反射特性は同上の理由から波長に対してブロードなこと

- ④ 使用波長域の光に対して耐久性のあること

反射率に関しては、有機薄膜は概して低いものが多い、この場合反射膜を付すなどの必要性が生じ、膜構造が複雑になる。

所定の厚みを有する有機薄膜のある波長の光に対す

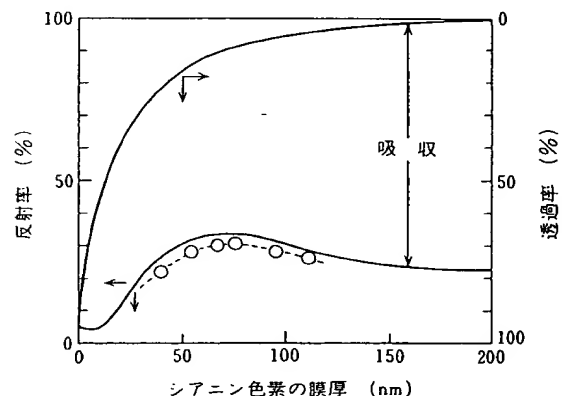


図 III.1.15 シアニン色素薄膜を使用した光ディスクの反射率、透過率と吸収の関係

図中実線は計算値、図中白丸および点線は実測値。

波長: 830 nm 基板側から垂直入射

基板: $\bar{n}_1 = 1.48 + 0.0i$

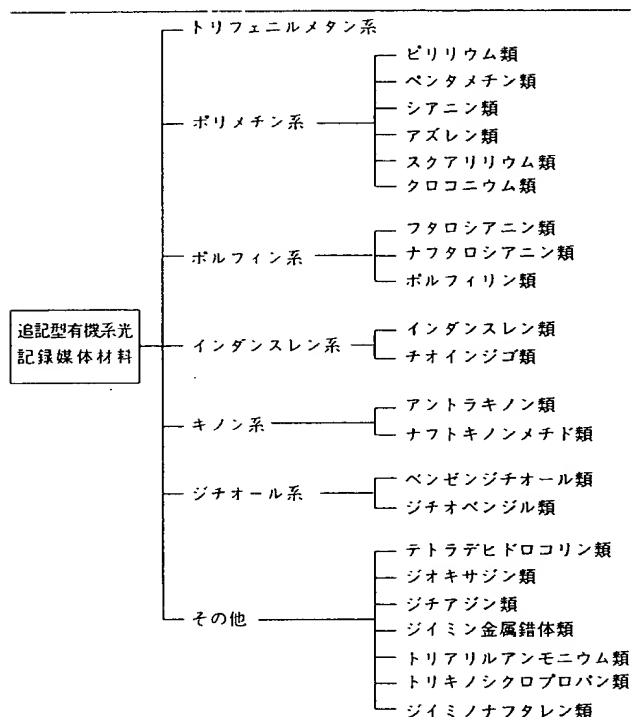
薄膜: $\bar{n}_2 = 2.70 - 1.7i$

空気: $\bar{n}_3 = 1.00 + 0.0i$

(松井文雄: 光機能材料, p. 456 (1991), 共立出版)

る反射率を R 、透過率を T 、吸収率を A とすると、 $R + T + A = 1$ という等式が成立する。 R が大きい値を示せば $T + A$ の値はそれだけ小さくなり、感度が不足する事態となる。ただし、 R 、 T 、 A はいずれも膜

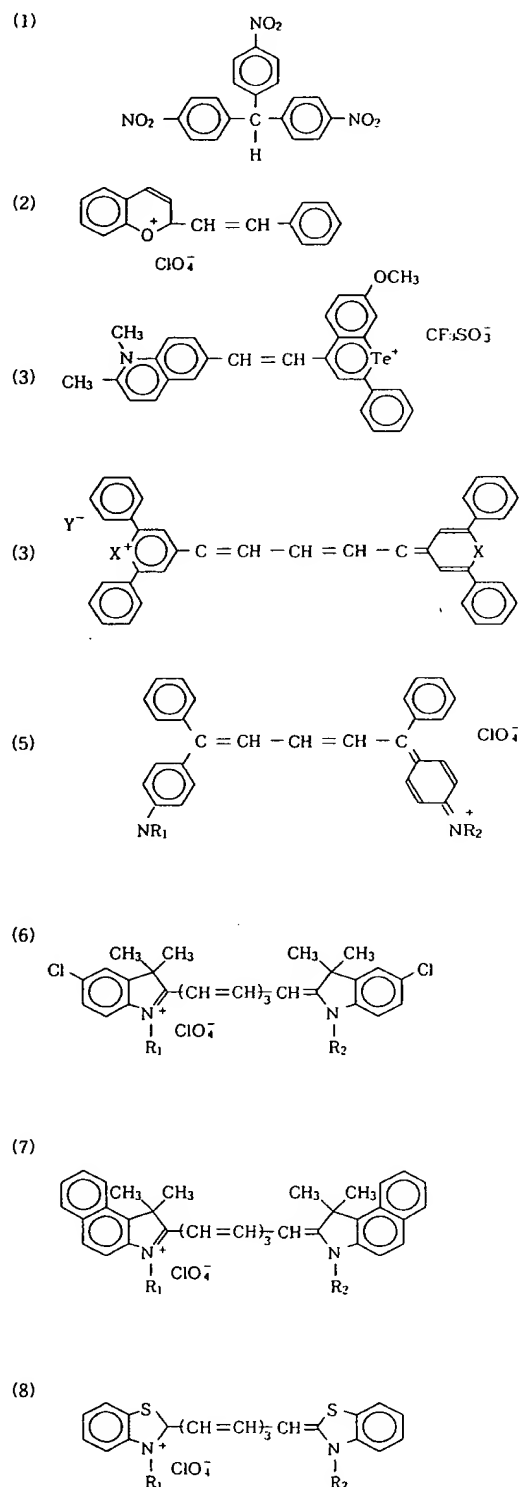
厚の関数であるから⁴⁾、どの膜厚において記録膜を設計するかも重要になる⁵⁾。図III.1.15に R 、 T 、 A と膜厚の関係の一例をシアニン色素薄膜を用いて示す。これらはいずれも理論的に計算可能であるが、前提とし



(a) 追記型光ディスク用有機系光記録媒体の概略分類

- | | |
|----------------------|----------------------|
| (1) | : トリフェニルメタン |
| (2) (3) (4) (5) | : ビリリウム |
| (6) (7) (8) (9) (10) | : ペンタメチン |
| (11) (12) | : シアニン |
| (13) (14) (15) | : アズレン |
| (16) | : スクアリリウム |
| (17) | : クロコニウム |
| (18) | : フタロシアニン |
| (19) | : ナフトロシアニン(ナフトロシアニン) |
| (20) | : ポルフィリン |
| (21) | : インダンスレン |
| (22) | : アントラキノン |
| (23) | : ナフトキノン |
| (24) | : ベンゼンジチオール金属錯体 |
| (25) | : ジチオベンジル金属錯体 |
| (26) | : テトラデヒドロコリン |
| (27) | : ジジオキサジン |
| (28) | : ジチアジン |
| (29) | : ジイミン金属錯体 |
| (30) | : トリアリルアンモニウム |
| | : トリキノシクロプロパン |

(b) 有機系追記型記録材料の代表的分子骨格



て膜の複素屈折率を知るかまたは正確な膜厚とそのときの絶対反射率、透過率を知る必要があり、これら測定には注意を要する。複素屈折率の測定⁶⁾、膜厚の測定⁷⁾に関しては既往の文献を参照されたい。

1) 追記型記録膜材料 高密度化の要求にそって短波長化する傾向はあるものの、現時点での実用可能な高出力半導体レーザー発振波長域は、大略 780~830 nm の範囲である。したがって記録膜材料もこの範囲の波長を選択的に吸収する構造が望ましい。これまでに報告されている骨格分類を図 III.1.16(a)^{6,8)}に、代表的骨格を(b)⁶⁾に示す。このうちで実用化されているものはヘプタメチンシアニン、ペンタメチンシアニン、フタロシアニン、キノロン程度である。ただし、ジチオール系ニッケル錯体は光照射に伴う分子の崩壊を遅延させる添加剤として主としてシアニン系薄膜に添加されている。

i) シアニン：シアニンとは、2 個の含窒素複素環をメチンまたはその連鎖で結合した陽イオン構造をとる色素の総称である。ヘプタメチンシアニンはデータ記録用として単層膜で 1985 年に実用化され⁹⁾、ペンタメチンシアニンは音声信号記録用として 1988 年に反射膜を付した形で実用化¹⁰⁾されている。

シアニン色素は単独で良好な成膜性を示し、かつ反射率も高い。図 III.1.17 にインドレニンヘプタメチンシアニンの溶液、薄膜の透過、反射特性を示した。シアニンの場合は、薄膜化に伴い λ_{\max} が長波長側にシフトし、かつブロード化するのが特徴である。シアニンは数多くの誘導体があるが、溶解性に富みかつ吸光度の大きいものでさらに反射率がかせげるものはそう多くはない。著者が検討したものの一例を表 III.1.2⁶⁾に紹介する。表中の溶媒はいずれも PC 基板に直接塗布可能なものであり、何れの構造も記録膜としては機能

する。溶解度は窒素につく側鎖の長さに依存する傾向はあるものの一定の規則はない。

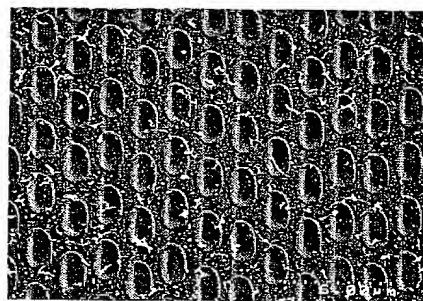


図 III.1.18 ヘプタメチンシアニン薄膜に形成されたピットの SEM 像

記録膜構成	: 600 Å 単層
トラックピッチ	: 1.8 μm
基板	: PMMA-2 P
記録線速度	: 4 m/s
記録パワー	: 7 mW (ピーク値)
記録方式	: グループ上記録

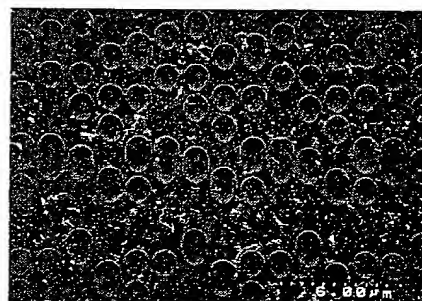


図 III.1.19 ヘプタメチンシアニン薄膜に形成されたピットの SEM 像

記録膜構成	: 600 Å 単層
トラックピッチ	: 1.5 μm
基板	: PC-injection molding
記録線速度	: 10 m/s
記録パワー	: 11 mW (ピーク値)
記録方式	: サンプルドサーボ方式

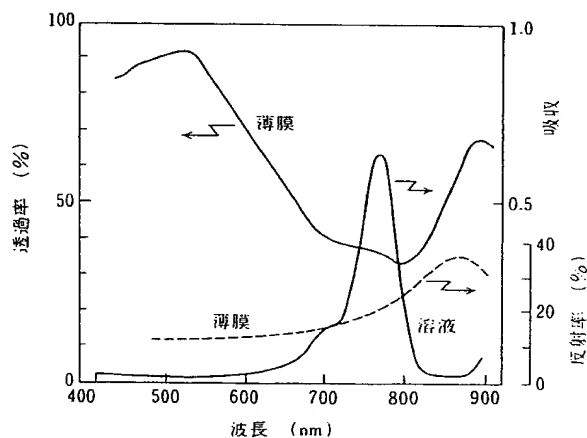
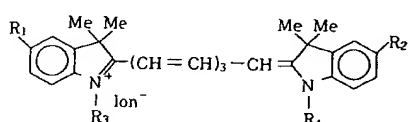


図 III.1.17 ヘプタメチンシアニン色素溶液/薄膜の分光特性
(松井文雄：光機能材料, p. 455(1991), 共立出版)

これらの物質の場合は主として単層膜で使用する。記録再生波長は 830 nm である。図 III.1.18 にはトラックピッチ 1.8 μm のグループ上に記録した場合のピットの SEM 像を、また図 III.1.19 にはトラックピッチ 1.5 μm のサンプルドサーボ方式で記録したピットの SEM 像を示した。いずれの場合もディスク構造はエアサンドイッチである。記録に要するエネルギーは記録線速度により異なるが、5 m/s で大略 8 mW, 11 m/s で 12 mW 程度である。図 III.1.20 に記録線速度をパラメーターとした記録パワーと C/N の関係を示す。デジタルデータ記録用としては 50 dB 以上あれば十分であるが、重要なことはこの程度の記録特性を常時確保することであって、ばらつきおよび成膜法などによって特性が左右される場合は実用化への道は遠いとい

表 III.1.2 ヘプタメチンシアニンの構造と溶液特性

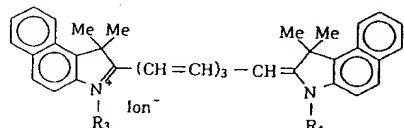
基本骨格



No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Ion ⁻	溶 媒					
						2-methoxyethanol		2-ethoxyethanol		diacetonealcohol	
						λ_{max}	$\epsilon (\times 10^4)$	λ_{max}	$\epsilon (\times 10^4)$	λ_{max}	$\epsilon (\times 10^4)$
01	H	H	CH ₃	CH ₃	ClO ₄ ⁻	746	2.42	738	0.50	750	2.51
02	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	ClO ₄ ⁻	750	2.62	748	1.06	751	2.99
03	H	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₃ H ₇	ClO ₄ ⁻	750	2.50	750	1.23	754	2.70
05	H	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	ClO ₄ ⁻	751	2.55	751	2.51	753	2.75
06	H	H	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	ClO ₄ ⁻	752	2.38	752	2.38	755	2.66
07	H	H	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	ClO ₄ ⁻	752	2.56	752	2.56	755	2.79
08	H	H	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	ClO ₄ ⁻	750	2.59	750	0.40	752	2.90
09	H	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	ClO ₄ ⁻	752	0.26	752	2.27	755	2.06
10	H	H	CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	ClO ₄ ⁻	750	2.29	750	2.60	752	2.78
11	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	ClO ₄ ⁻	752	0.83	755	0.05	756	2.73
12	Cl	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	ClO ₄ ⁻	756	0.20	755	0.05	757	1.82
13	Cl	Cl	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₃ H ₇	ClO ₄ ⁻	757	1.69	758	0.44	760	2.93
14	Cl	Cl	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	ClO ₄ ⁻	757	2.26	758	2.63	761	2.86
15	Cl	Cl	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	ClO ₄ ⁻	755	0.16	755	0.05	758	1.32
16	Cl	Cl	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	ClO ₄ ⁻	757	2.09	757	0.57	—	—
17	H	H	CH ₃	CH ₃	SbF ₆ ⁻	746	2.28	741	0.02	750	2.56
18	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	SbF ₆ ⁻	752	2.17	難 溶 解		756	2.94
19	F	F	CH ₃	CH ₃	SbF ₆ ⁻	746	2.86	745	0.86	750	3.34
20	Cl	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	BF ₄ ⁻	754	0.34	758	0.07	758	2.95

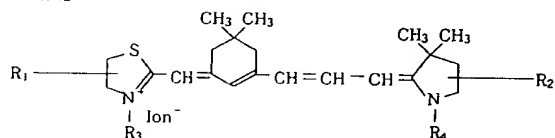
(松井文雄：光機能材料，p. 454(1991)，共立出版)

基本骨格



No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Ion ⁻	溶 媒					
						2-methoxyethanol		2-ethoxyethanol		diacetonealcohol	
						λ_{max}	$\epsilon (\times 10^4)$	λ_{max}	$\epsilon (\times 10^4)$	λ_{max}	$\epsilon (\times 10^4)$
21	—	—	CH ₃	CH ₃	I ⁻	785	2.09	785	1.63	788	2.38
22	—	—	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	ClO ₄ ⁻	787	1.09	781	0.83	790	2.67
23	—	—	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₃ H ₇	ClO ₄ ⁻	790	2.43	791	0.63	793	2.65
24	—	—	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	ClO ₄ ⁻	790	1.91	790	0.34	—	—

基本骨格



No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Ion ⁻	溶 媒					
						2-methoxyethanol		2-ethoxyethanol		diacetonealcohol	
						λ_{max}	$\epsilon (\times 10^4)$	λ_{max}	$\epsilon (\times 10^4)$	λ_{max}	$\epsilon (\times 10^4)$
25			C ₂ H ₅	CH ₃	ClO ₄	787	1.00	781	0.76	790	2.43
26			C ₂ H ₅	CH ₃	ClO ₄	748	0.20	難 溶 解		750	0.84
27			C ₂ H ₅	CH ₃	ClO ₄	764	0.63	764	0.15	764	1.15
28			C ₂ H ₅	PRS	ClO ₄	難 溶 解		難 溶 解		793	0.08

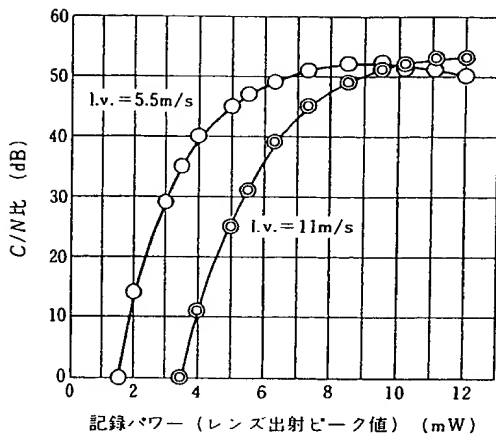


図 III.1.20 シアニン色素薄膜の記録パワーと C/N の関係

わざるをえない。

なお、著者の経験ではシアニンに限らず多くのヒートモード穴開け記録の有料材料はこの程度の記録感度であることを付記する。したがって、無機金属型の記録材料にくらべて熱伝導率が低いために記録感度に優れるといった期待は今のところ当てはまらない。ただし、照射光のエネルギー強度および照射時間に従って大小長短のビットをつくりうるので、この点からは非常に使いやすいかつ変調方式を選ばない記録膜を得ることができる。

さて、現在ではシアニンは Compact Disc Recordable (CDR) への応用がさかんである。CDR とは再生専用の CD と同一のフォーマットで、記録済みの光ディスクは既存の市販 CD プレーヤーで再生可能なものである。したがってこの光ディスクは 65% 以上という光反射率を規格上確保しなければならない。シアニン色素の反射率はたかだか 30% 程度であるから、工夫が必要である。記録を 780nm 波長で実行する場合、これまでの考え方では薄膜の吸収を 780nm 付近にする必要があった。こうすると照射光の大半は膜に吸収されて

しまい、反射光は決して多くはない。そこで吸収を短波長側に移しかつ反射膜を付すことでこの問題を解決しようとしている。

図 III.1.21 にペンタメチンシアニン溶液の分光特性と薄膜の透過率および反射膜を付した場合の反射率を示す¹¹⁾。記録波長 780nm に対して溶液の λ_{\max} は 650nm に設定し、薄膜のそれも 700nm 以下になっている。すなわち 780nm の光に対しては、ほとんど吸収を有することのない記録膜を用意し、透過した光のほとんどをそのまま反射膜にて反射させもとに戻すことで高反射率を確保することになる。ただし吸収の少ない分だけ記録感度は落ちることになる。実際この種のものは記録線速度 1.4m/s で 8mW 程度必要となる。表 III.1.3 にいくつかの骨格のペンタメチンシアニンの記録に関する特性を示す。溶液状態での吸収ピークは溶媒の種類により異なるもののインドレニンの場合、おおよそ 640nm 付近であるのに対して、ナフトインドレニンは 680nm 付近であった。約 40nm の差が記録の可否を決定していることがわかり、かなり微妙であることを示唆している。さらにトラッキングエラーの出力値も分子構造とは一定の関係のないことがわかり、経験的に選択することの重要性を示唆している。

また CDR の場合、シアニン薄膜に穴は開かずむしろ分解したシアニン色素が基板中に拡散し、この結果基板変形を惹起し、同時に光学定数、特に減衰係数を増大させ記録が完了すると推定される。図 III.1.22 には CDR の基板表面の SEM 写真を示す。この場合記録薄膜である色素は剥離してある。

さて、シアニンは概して光堅牢性がないが、この現象に関しては 2 通りの解釈をすべきである。すなわち

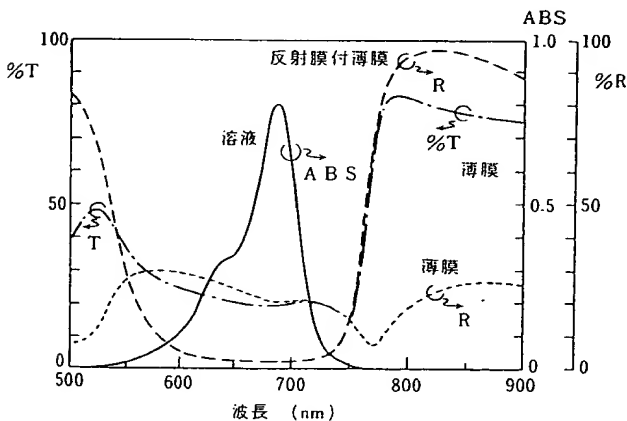


図 III.1.21 CDR 用ペンタメチンシアニン色素の分光特性

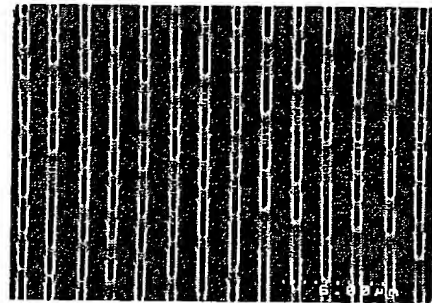


図 III.1.22 ペンタメチンシアニン薄膜を用いた RCD の記録部分 SEM 像

基板部分を観察したもののため、色素薄膜は除去されている。

記録膜構成 : 色素膜+反射膜+保護膜

トラックピッチ : 1.6 μm



基板 : PC-injection molding







記録線速度 : 1.4m/s

記録パワー : 8mW (ピーク値)

記録方式 : グループ上記録

表 III.1.3 ペンタメチンシアニン色素薄膜の諸特性

基本骨格						λ_{max}	記録前 TE(P-P)	記録信号再生時の信号振幅	
R ₃	R ₄	各化合物の置換基		R ₅	R ₆			グループ電位 196 kHz	720 kHz
1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	ClO ₄ ⁻	640	7.7 V	記録できず
2	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	ClO ₄ ⁻	643	1.2	記録できず
3	H	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻	646	1.4	記録できず
4	Cl	Cl	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	ClO ₄ ⁻	649	1.0	記録できず
5	Cl	Cl	CH ₂ CH ₂ - 	CH ₂ CH ₂ - 		Br ⁻	651	1.0	記録できず

基本骨格				λ_{max}	記録前 TE(P-P)	記録信号再生時の信号振幅		
R ₁	各化合物の置換基		R ₂			グループ電位 196 kHz	720 kHz	
6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br ⁻	682	2.8	0.58 V	0.26 V	0.19 V
7	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃ -  -SO ₂ ⁻	680	1.0	0.65	0.22	0.16
8	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻	681	9.9	0.48	0.32	0.23
9	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	ClO ₄ ⁻	680	8.0	0.50	0.32	0.22
10	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	I ⁻	683	7.5	0.49	0.32	0.22
11	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	ClO ₄ ⁻	681	7.4	0.59	0.37	0.22
12	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	ClO ₄ ⁻	680	7.6	0.48	0.32	0.23
13	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	 -SO ₃ ⁻ -Cl	682	0.8	0.61	0.12	—
14	 -CH ₂ CH ₂ - 	CH ₃ -CH=CH-C(CH ₃)=CH-C(CH ₃)=CH-	 -CH ₂ CH ₂ - 	679	2.9	0.66	0.27	0.20

薄膜化(スピンコート)条件: 溶媒 エチルセロソルフ, 色素濃度 25 mg/ml, 膜厚 約 1000 Å,

Groove-pitch 1.6 μm, Groove-width 0.6 μm, Groove-depth 600 Å, 反射膜 Au 2000 Å, 記録 778 nm 1.4 m/s, write power=6 mW, read power=0.5 mW, NA=0.5.

いわゆる日光堅牢性という意味合いと, 光ディスク特有の読み出し光による劣化である。前者にしろ後者にしろメチン連鎖が酸素により切断されるのであろうと推定しているが詳細は不明である。ヘプタメチンシアニンの読み出し光耐久性に関しては図III.1.23に示すようにシアニン単独の膜では照射近赤外光に対して極端に弱い, いくつかの一重項酸素失活剤(クエンチャー)を導入することで劣化が食い止められるあるいは遅延することがわかる⁶⁾。さらにペンタメチンシアニンのCDR膜に関しても, 図III.1.24に示すように劣化を遅延させている¹²⁾。しかしながらこれら系でも全波長帯照射の日光堅牢性に関していうならば決して強くはないことが著者の経験である。

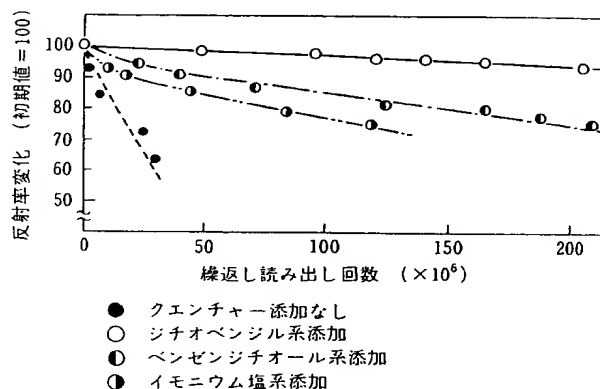


図 III.1.23 シアニン色素薄膜の繰り返し読み出し耐久性に及ぼす種々のクエンチャーの影響
(松井文雄: 光機能材料, p. 475 (1991), 共立出版)

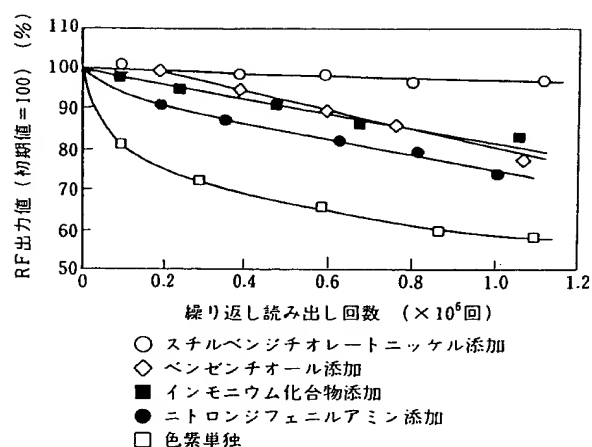


図 III.1.24 ペンタメチンシアニン薄膜の読み出し光耐久性

シアニン色素は、光ディスク用記録膜材料としては使いやすいものである。しかし、耐光性の点で今後改良する必要があるものである。なおその他の耐環境性に関しては、既報告^{5,8,9)}を参照されたい。

ii) フタロシアニン：フタロシアニン骨格を有する色素の歴史は古く 19 世紀にさかのぼる¹³⁾。現在でも青あるいは緑の色材として大量に使用されている。フタロシアニンは概して光に対して堅牢であり、上述のシアニンの欠点を単独で克服できる可能性がある。この観点から光メモリーディスクへの応用研究が活発である。これまでのものは有機溶媒に不溶(したがって、スピンコートできない)ものも多く、また溶解してもレーザー発振波長と吸収波長帯が合わない、あるいは吸光度がたりないなどの欠点があった。しかしながら今日では金属フタロシアニン、あるいは金属ナフトフタロシアニンの中心金属を種々交換することで特性も多彩となり、大環状部分の周辺官能基の検討も進み、十分利用に耐えうるものが出現している。

管野¹⁴⁾は溶解性の良否という条件を外し、真空蒸着法により成膜を行い金属ナフトフタロシアニンの記録特性を検討している。その報告によれば、表 III.1.4 のように中心金属を変化させることで吸収波長を長波長化しえ、かつフタロ環をナフトフタロ環に変更することで熱分解温度を 100 度以上低下させ、高感度の記

表 III.1.4 (ナフト)フタロシアニン中心金属の最大吸収波長に及ぼす影響(蒸着膜を例として)*

化合物基本骨格	中心金属	熱分解温度(°C)	λ_{\max} (nm)
フタロシアニン	Co	426	610
ナフトフタロシアニン	Co	385	660
フタロシアニン	Al	543	720
ナフトフタロシアニン	Al	483	825
ナフトフタロシアニン	H ₂	540	720
ナフトフタロシアニン	Ni	450	700
ナフトフタロシアニン	Ti	433	840

(管野敏之、上野直之、渡辺均：表面、26(9)(1988)、664-674)

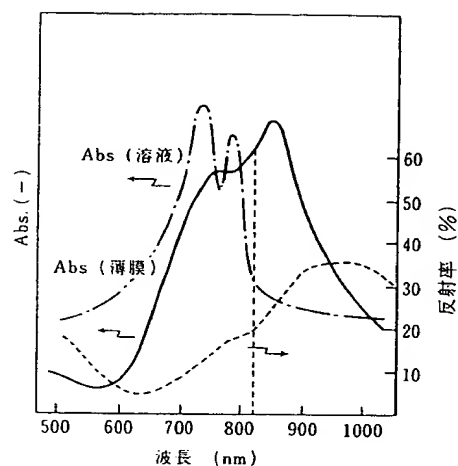


図 III.1.25 フタロシアニン蒸着薄膜の分光特性

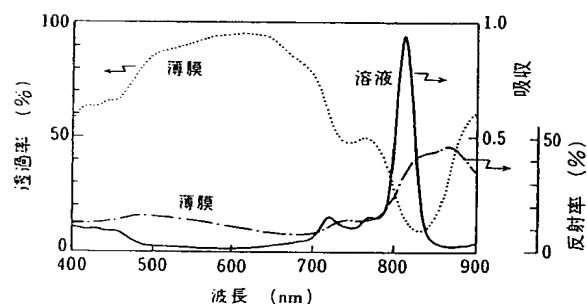


図 III.1.26 Si ナフトフタロシアニン薄膜の分光特性

録膜を得ることが可能であるとしている。図 III.1.25 には管野らが検討した薄膜の分光特性を示した。

分子修飾の多彩さをねらい中心金属を Si にし、環平面に対し垂直に種々の官能基を導入したコマ形分子の検討も盛んである。著者の経験からすれば、この種の分子および中心金属が Al あるいは Si のものは溶媒可溶性も比較的容易に確保しえ、かつ吸収波長も制御しやすくなり、PC 基板にスピンコート可能である。Si ナフトフタロシアニンの分光特性を図 III.1.26 に示す。この場合、薄膜に吸収はシアニンほどはブロードにならない。ただし、反射率の波長依存性はかなり大きくこの点は注意を要する。記録感度といった面からは、すでに実用化されているシアニン薄膜とも大差なくきわめて良好である。フタロシアニンの場合は、種々の結晶系を呈することが知られており¹⁵⁾、成膜時の条件によっては予測できない特性を呈することがあるのでこの点留意されたい。

iii) ナフトキノンメチド：久保ら¹⁶⁾の研究グループは、ナフトキノンメチド系の近赤外吸収色素を合成しその特性を検討している。応用例の詳細に関しては述べられていないが、特性的に見て明らかに光メモリーディスク用記録膜に应用可能である。またジイミノ

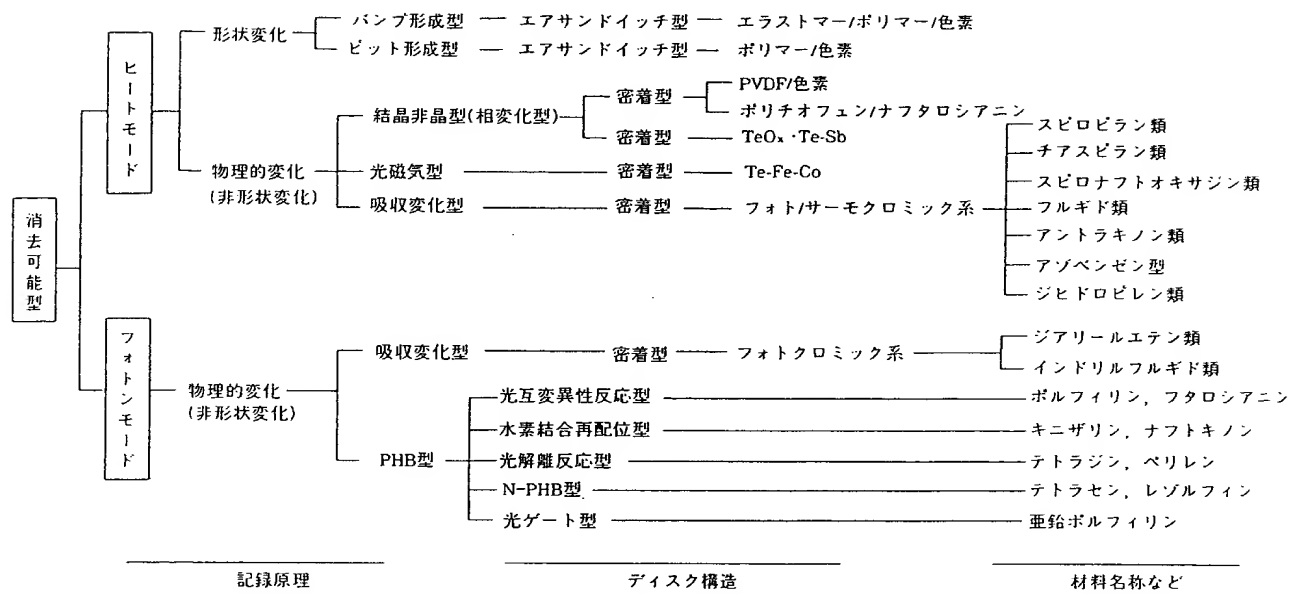


図 III.1.27 消去可能型光メモリーディスクの概略分類

ナフタレン系色素に関しても同様のことが推定される。今後この種の実用化検討も盛んになるであろう。

2) 消去可能型有機系光記録媒体の概要 有機系光記録媒体を使用した消去可能な光メモリーディスクは、これまでの実用化報告はない。現在実用化されているものはいずれも無機金属系のみであって、その代表は光磁気記録媒体である。図III.1.27にこれまでに研究報告あるいは実用化されている消去可能型光記録媒体を一括する。有機系の媒体の研究が行われているのは、製造コストの観点で無機金属系に比して有利であろうという予測があると同時に、高密度、高速化に対応できる要素が含まれているからである。その一つが波長情報まで取り込む高密度化の流れであり¹⁷⁾、フォトンモードに代表される高速化の可能性¹⁸⁾である。

しかしながら、有機系消去可能型光記録材料に関しては、現時点ではヒートモードを応用した媒体の応用研究が主であるが、実用化にはまだ越えなければならない壁が多々存在する。ジアリアルエテン誘導体あるいはインドリルフルギドに代表されるフォトンモードフォトクロミック材料が唯一将来を指向している(フォトクロミックに関しては次節を参照されたい)。ここではフォトクロミック以外の若干の研究を紹介することとする。

i) バンプ形成材料¹⁹⁾：検討されている方式の原理を図III.1.28に示す。この記録媒体は2層構造である。各々膨張層、記憶層と呼ばれる。膨張層に830nmの光を照射するとこの波長の光を選択的に吸収する色

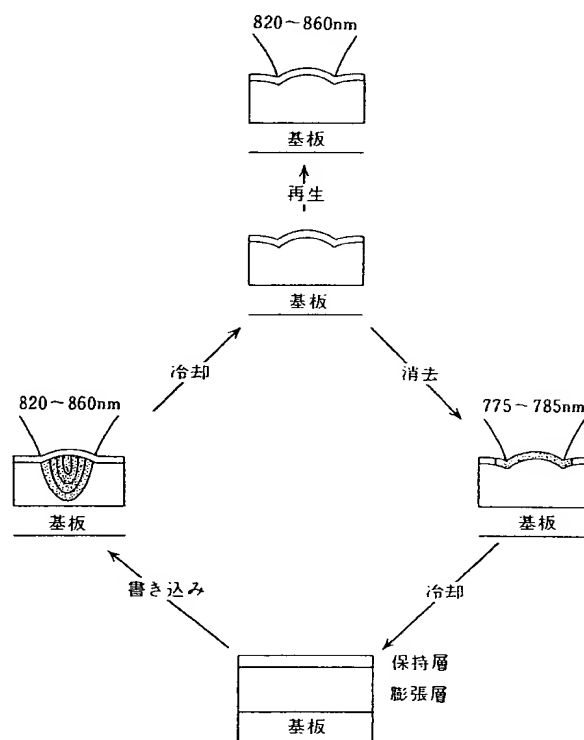


図 III.1.28 バンプ形成型光メモリーディスクの記録、再生、消去の原理

素によって蓄熱され、膨張する。このとき比較的硬い記憶層は膨張層によって押し上げられほぼ球形の状態で固定され記録が完了する。消去は780nmの光を照射する。この時記憶層中に混在した色素が光を吸収し、記憶層を軟化させ残留応力によって球形の膨らみを平坦化し、消去が完了する。ただし、膨らみ部分の高さをいかにして保持するかが難しく、実用化には距離が

あろうというのが筆者の考えである²⁰⁾。

ii) 相転移形：この範ちゅうに属するものに二つ存在する。一つはヘキサフルオロアセトンとフッ化ビニリデン共重合体と、アクリル酸エステル系重合体の混合物の薄膜である²¹⁾。記録、消去の概念を図III.1.29に示す。膜に熱を加えた場合、昇温速度と加熱最高温度、冷却速度によって膜の光透過率が大幅に変化する特性を応用しようというものである。ただし、応答速度が遅くまた高温に加熱した場合には、熱による膜の変形が起こり、よい結果は得られていない。

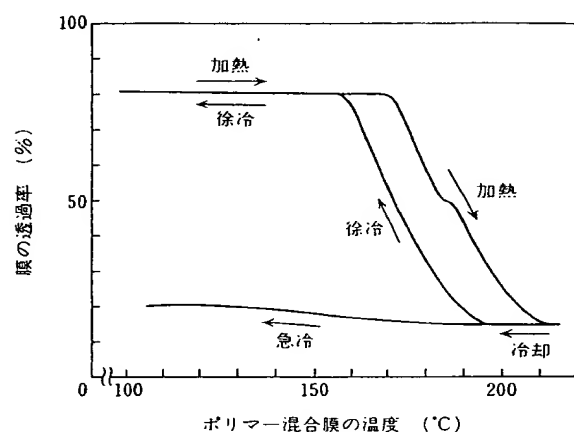


図 III.1.29 相転移形記録媒体の記録/消去法概念
(松井文雄：光機能材料，p. 462(1991)，共立出版)

もう一つの物質は、ポリチオフェン中に分散したナフトロシアニンである²²⁾。共役系高分子マトリックスに分散した色素の集合状態を変化させることで吸光度を変化させ、記録消去を行おうというものである。加熱急冷によって記録し、 T_g 以上に加熱して徐冷することで消去するという。

1.1.5 おわりに

以上光メモリーディスクの概略を記述したが、光メモリーディスクが実用化されてから10年以上が経過しているにもかかわらず、その普及ははかばかしくない。原因の一つは、光メモリーディスクの特徴を生かした使用方法が提示されないまま、磁気記録媒体と同様の使い方のみを追及しているからであろう。しかしながら、光メモリーディスクへの期待は大きい。情報の“ゴミバコ”として大容量を全面に押し出すことで普及が拡大すると思われる。

さらに、有機系の光記録膜材料もヒートモード形記録が主である現在では、もてる可能性を十分に活用してはいない。光のもつ“熱(ヒート)”情報以外に“光(フォトン)”としての情報、あるいは“波長”情報、

“位相”情報を活用してこそ真の光記録といえよう。これらを活用する最右翼の材料群が有機系材料であると筆者は確信している。一つの方が波長情報を活用する高密度化への方向であり、他がフォトンモード記録での高速化の方向である。これらが実用化されるならば有機系記録膜材料を用いた光メモリーディスクはその地位を確立するであろう。今後の研究に期待したい。
(松井 文雄)

参考文献

- Gregg, D. P.: USP-3430966 (1969)
- 松井文雄(市村国宏監修)：新・光機能性高分子の応用，p. 136 (1988)，CMC
- 小原禎二，大島正義，夏梅伊男：光メモリーシンポジウム'88 論文集，p. 15(1988)
- 小原禎二，夏梅伊男：プラスチック，41(10) (1990)，81
- 小原禎二：プラスチック，42(9) (1991)，69
- 金原榮，藤原英夫：薄膜(応用物理学選書3)，p. 193(1979)，裳華房
- 松井文雄(高分子学会編)：光機能材料，pp. 435-476(1991)，共立出版
- Tie-Nan Ding, Elsa Garmire, : *Apple, Opt.*, 22 (20) (1983), 3177
- Dobrowolski, J. A., Ho, F. C., Waldorf, A.: *ibid.*, 3191 (1983)
- Siqueiros, J. M., Regalado, L. E., Machorro, R.: *Appl. Opt.*, 27 (20) (1988), 4260
- Hsue, Cheng-Wen, Hechtman, C. D.: *J. Opt. Soc. Am.*, A 6 (11) (1989), 1669
- Piegari, A., Masetti, E.: *Thin solid films*, 124(1985), 249
- Holtzlag, A. H. M., O. Scholte, P. M. L.: *Appl. Opt.*, 28 (23) (1989), 5095
- Matsui, F.: *Infrared Absorbing Dyes* (Matsuoka, M. ed.), p. 125(1990), Plenum Press (N. Y.)
- Ogoshi, K., Matsui, F., Suzuki, T., Yamamoto, T.: *Tech. Digest of Topical Meeting on Optical Data Storage WDD-2* (Washington DC, 1985)
- Ohba, H., Abe, M., Umehara M. Satoh, T., Ueda Y., Kunikane, M.: *Appl. Opt.*, 25 (22) (1986), 4023
- 石黒隆：JAS コンファレンス'88 予稿集 40(1988)，東京
- 荒木泰志：バイオニア技報，5(1992)，15
- 柳沢秀一，松井文雄，岡崎麻樹：日本化学会誌，1992(10)，1141
- Moser, F. H., Thomas, A. L.: *The Phthalocyanines*, vol. I (1983)，Pl CRC Press
- 菅野敏之，上野直之，渡辺均：表面，26(9) (1988)，664
- 田中正夫，駒省二：フタロシアニン，pp. 25-39(1991)，ぶんしん出版
- 久保由治，吉田勝平：染料と薬品，36(8) (1991)
- Kubo, Y., Yoshida, K., Adachi, M., Nakamura, S., Maeda, S.: *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (8) (1991), 2868
- 日比野純一：第3回光電子材料シンポジウム予稿，p. 165(1992)，東京
- 入江正浩：光機能材料(高分子学会編)，p. 415(1991)，共立出版
- Halter, J. M., Iwamoto, N. E.: *Proceedings of SPIE (the International Society of Optical Engineering)*, 889(1988)，201
- 吉沢淳志，松井文雄：材料技術，9(3) (1991)，93
- 前田一彦，山内拓，堤憲太郎：繊維学会第6回オブティックスとエレクトロニクス有機材料に関するシンポジウム予稿 3 B-01(1989.6)
- 渡辺伊津夫，桑野敦司，竹田津潤，山田三男：高分子学会第41回春季大会予稿，IH-16(1992)

光・電子機能有機材料ハンドブック

定価は外箱に表示.

1995 年 10 月 1 日 初版第 1 刷
1997 年 10 月 15 日 第 2 刷

編 集 堀 江 一 之
代 表 谷 口 彬 雄
発 行 者 朝 倉 邦 造
発 行 所 株式 朝 倉 書 店
 会社

東京都新宿区新小川町 6-29
郵便番号 162
電話 03 (3260) 0141
FAX 03 (3260) 0180

〈検印省略〉

© 1995 <無断複写・転載を禁ず>

新日本印刷・渡辺製本

ISBN 4-254-25236-6 C3058

Printed in Japan

